



PATENT  
0649-0944P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: Takatoshi ISHIKAWA Conf.:  
Appl. No.: 10/785,066 Group: Unassigned  
Filed: February 25, 2004 Examiner: UNASSIGNED  
For: METHOD OF REUSING PHOTOGRAPHIC  
PROCESSING WASTESOLUTION, AND  
PHOTOGRAPHIC PROCESSING AGENT

L E T T E R

MAY 10 2004

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):

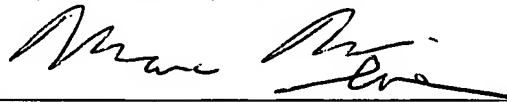
<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2003-049202	February 26, 2003

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
Marc S. Weiner, #32,181

MSW/bsh  
0649-0944P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)



Takatosh; ISHIKAWA  
101785,066  
Filed Feb. 25, 2004  
Docket No: 0649-0944P  
BIRCH, STEWART, KOLASCH  
& BIRCH, LLP  
(703) 205-8000

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 2 月 2 6 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 0 4 9 2 0 2  
[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 3 - 0 4 9 2 0 2 ]

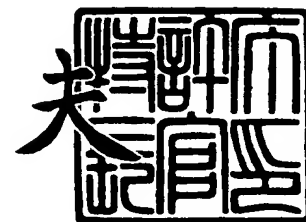
出 願 人  
Applicant(s): 富士写真フイルム株式会社



2 0 0 4 年 3 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 3 5 7 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 31-2931

【提出日】 平成15年 2月26日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03C 5/31

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 石川 隆利

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100105647

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 小栗 昌平

    【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

    【識別番号】 100105474

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 本多 弘徳

    【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

    【識別番号】 100108589

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 市川 利光

    【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 写真処理廃液の再利用方法及び写真処理剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 写真処理廃液を処理中に蓄積された成分を除去することなく薄膜濃縮法にて乾燥固化し、固化物に必要によりさらに薬品を加えて造粒し、固形写真処理剤として再利用することを特徴とする写真処理廃液の再利用方法。

【請求項 2】 写真処理の各工程から排出される各廃液を処理中に蓄積された成分を除去することなく集め、その混合廃液を乾燥固化して、固形写真処理剤として再利用することを特徴とする写真処理廃液の請求項 1 に記載の再利用方法。

【請求項 3】 写真処理廃液が現像廃液、漂白定着廃液並びにリンス廃液及び／又は安定液廃液からなる写真処理廃液の混合廃液であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の写真処理廃液の再利用方法。

【請求項 4】 請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の写真処理廃液の再利用方法によって製造された固形の写真用補充剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料の現像処理によって排出される写真処理廃液の再利用に関するもので、とくにハロゲン化銀写真感光材料の固形処理剤として再利用する方法及び再生された写真処理剤に関する。とりわけ、該廃液をカラー写真感光材料の固形処理剤として再利用する方法及び再生された写真処理剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

ハロゲン化銀写真感光材料の処理は、一般に該感光材料を露光した後、現像、脱銀、水洗、乾燥の各工程を経て行われる。各工程において使用されるカラー現像液、漂白定着液、及びリンス液（及び／又は安定液）は、一定量の感光材料の処理ごとに一定量が補充される。

近年、ハロゲン化銀写真感光材料の処理に伴って排出される写真廃液については、環境負荷の観点から、補充量の低減した処理の採用や使用済み処理液の再生使用により廃液量を低減させることが強く要求されている。廃液量低減の手段としては、減圧蒸留により廃液を濃縮する装置がすでに実用化されており、廃液の回収頻度の低減と廃液の保管スペースの縮小に貢献しているが、エネルギーを消費し、廃液の再利用を目的としないため環境上好ましい方法とは言いがたい。しかしながら、写真廃液の再生使用、とくに廃液の濃縮減量を伴う再生使用は、高度の技術力を要する処理液成分の調整が必要なので、いわゆるミニラボでは一般に困難なことであり、また処理量が多くて廃液を含めて処理液の管理、活性維持が行なえる場所が有利なことからも大型現像所（大ラボ）においてもっばら行なわれていた。

一方、ミニラボでは、処理量少なく廃液が経時劣化するので、廃液を再利用可能なレベルに品質維持しにくいことや技術的な制約から上記のような再生処理をオンサイトで行なえないので、廃液を貯留しておいて、廃液回収業者に渡して委託処理を行なうのが通例である。しかしながら、委託回収処理のためには、廃液貯留スペースを必要とし、かつ特定産業廃棄物の保管に係る法規にも対処する必要がある。

近年の現像所の分散化の趨勢に伴い、上記のミニラボにおける環境対応問題を解決できる簡易な廃液処理対策、特に廃液の簡易な再利用方法の開発が重要課題となっている。

### 【0003】

上記の減圧蒸留による廃液量低減手段としては、例えば特許文献1に開示されているように、処理廃液を粉末固化し固形処理剤として再利用する手段が挙げられる。定着廃液には銀イオンが含まれており、この廃液をそのまま粉末固化し固形処理剤として再利用すると、銀イオン濃度が増加して感光材料の脱銀を抑制するため、この態様では、定着廃液から水を除去する前に廃液から銀イオンを電解等で除去し、その後廃液を固化する方法を採っている。この固化物は、固化されたものについては全量が再利用され、固化物に現像処理により減少した成分を補って固形処理剤として再生される。

## 【0004】

しかし、この方式では、銀イオンを除去するための装置が必要であり、設置スペースを要しコスト高となること、除銀中に他の薬品成分が酸化劣化すること、少量の廃液をロスなく固化することができないことなどのため、好ましい態様とはいえない。

また、銀イオンを電解還元する際に、 $Ag_2S$ が生成したり、漂白剤である  $Fe(III)$  も同時に還元されて  $Fe(II)$  が生成して漂白作用が低減したりしてしまい、この態様で固形処理剤を再生利用して迅速処理ランニングしていくと、シアン退色、フィルターの目詰まり、感光材料汚れ等が生じるといった新たな問題ももたらされている。

また、廃液量低減手段としての減圧蒸留法は、減圧するための真空ポンプを必要とし、また、漂白定着液にはアンモニウム塩や亜硫酸塩が含まれているため、廃液に過剰な熱が加わると分解ガスが発生するおそれがあることから、廃液対策手段としてミニラボに適用するには、解決を要する課題を残している。

## 【0005】

この出願の発明に関連する前記の先行技術には、次の文献がある。

## 【特許文献1】

特開平10-288829号公報

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、簡易かつ低コストで写真処理廃液が再利用でき、実質的に廃液が発生しない、かつミニラボのような小規模現像所でも実施可能な、写真処理廃液の再利用方法を提供することを目的とする。

## 【0007】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題に対して鋭意検討を重ねた結果、写真処理廃液を銀イオンなどの蓄積成分の除去を行うことなく乾燥固化し、その必要量を固形処理剤として再利用することにより、迅速処理ランニングしてもシアン退色、フィルターの目詰まり、感光材料汚れ等の問題が生じることなく、簡易かつ低コストで写真

処理廃液が再利用できる方法を見出し、この知見に基づき下記の本発明を完成するに至った。

#### 【0008】

すなわち本発明は、下記の各構成による。

(1) 写真処理廃液を処理中に蓄積された成分を除去することなく薄膜濃縮法により乾燥固化し、これに必要薬品を加えて造粒し、固形写真処理剤として再利用することを特徴とする写真処理廃液の再利用方法。

(2) 写真処理の各工程から排出される各廃液を処理中に蓄積された成分を除去することなく集め、その混合廃液を乾燥固化して、固形写真処理剤として再利用することを特徴とする上記(1)に記載の写真処理廃液の再利用方法。

(3) 写真処理廃液が現像廃液、漂白定着廃液並びにリンス廃液及び／又は安定液廃液からなる写真処理廃液の混合廃液であることを特徴とする上記(1)又は(2)に記載の写真処理廃液の再利用方法。

(4) 上記(1)～(3)のいずれかに記載の写真処理廃液の再利用方法によって製造された固形の写真用補充剤。

#### 【0009】

上記本発明の特徴は、写真処理から排出された廃液から処理中に蓄積された成分、例えば銀イオン、を除去することなく、そのまま薄膜濃縮法により乾燥固化して再生処理剤として再利用することを可能としたことにある。すなわち、本発明は、廃液を薄膜濃縮法によれば乾燥固化が効率的に低温短時間で行われて、処理中に蓄積された成分を除去しなくても、廃液の再利用化が可能となることを見出し、これを具体化したものである。この方法によれば、廃液を貯留に伴って経時劣化させることもなく、現像所内で乾燥固化できて、かつ貯留スペースも僅かで済むので、ミニラボのような小規模ラボでも技術的、経済的、かつ写真品質維持の面からも支障無く実施が可能であって、本発明の課題が解決される。

固形処理剤への再生に際しては、乾燥固化された廃液(固化物)には、必要により、処理中に消費された薬品が加えられる。

廃液の乾燥固化物を用いる再生処理剤化は、現像所内(オンサイト)でも所外の施設(オフサイト)でも実施できるが、オフサイトで行なうことが好ましい。



また、再生処理剤は、固形処理剤として供給されるので、一剤構成でも安定であり、包装材料も少なくて済み、輸送負荷も少なく、廃包材も少なくて済む。

#### 【 0 0 1 0 】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明は、写真市場で行なわれるいずれの写真処理、すなわちカラーネガ材料、カラーペーパー、カラーリバーサル材料および黑白材料のいずれの処理にも適用できる。また、各処理工程から排出される処理廃液のうちの特定の廃液について本発明を適用することも可能であり、各廃液をまとめた混合廃液について適用することも可能である。とくにカラーペーパー処理廃液への適用が有利である。

処理液に関しては、カラーネガ処理における現像液、漂白液及び定着液への適用、カラーペーパー処理における現像液及び漂白定着、更には安定液／リンス液への適用、カラーリバーサル処理における第 1 及びカラー現像液、漂白液、定着液への適用、黑白現像処理における現像液及び定着液への適用が好ましく、その中でも組成変動の許容幅が比較的広い漂白定着液、漂白液および定着液への適用が好ましく、より好ましくは、カラーペーパー処理の漂白定着液への適用であり、もっとも好ましいのはカラーペーパー処理の現像液及び漂白定着液の混合廃液、さらにはリンス／安定液の廃液も加えた混合廃液への適用である。

本発明に適用される薄膜濃縮方式による廃液固化方法は、80℃以下の低温（必要に応じて減圧）でも効率よく乾燥できる。薄膜の優れた伝熱効果によって通常の減圧蒸留方式に比較して短時間で固形化が進み、成分の分解・劣化が少なく（したがって有害ガスの発生も抑止され）、かつ消費エネルギーも少なくて済む。

また、固形補充剤などの固形再生処理剤の製造には、後述する顆粒化、特にコア／シェル構造の顆粒が好ましいが、錠剤形態でもよい。固形処理剤にはコーティング処理を施して安定性を向上させることも好ましい。これらの詳細は後述する。

#### 【 0 0 1 1 】

本発明では、特開平10-288829号公報等に記載されているような電解等による

除銀（脱銀ともいう）は行わない。除銀用の装置が必要であり、設置スペースを要しコスト高となるため、簡易かつ低コストで写真処理廃液を再利用するという本発明の目的に沿わないからである。また、銀イオンを電解還元すると、 $\text{Ag}_2\text{S}$  が生成したり、漂白剤として作用する  $\text{Fe}(\text{III})$  も同時に還元されて  $\text{Fe}(\text{II})$  が生成して漂白作用が低減したりしてしまい、この態様で固形処理剤を再生利用して迅速処理ランニングしていくと、シアン退色、フィルターの目詰まり、感光材料汚れ等が生じる（特に漂白定着の廃液の場合、これが顕著である）といった新たな問題が生じるが、除銀を行なわない本発明の方法では、これらの問題点も解消する。

#### 【0012】

本発明では、写真処理廃液を固化してこれを造粒し、固形処理剤として再利用する。固形処理剤とは、錠剤、顆粒、粉末、塊状又はペースト状の写真処理剤であり、顆粒状のものが好ましい。造粒する際は、必要により構成成分（例えば処理中に消費された不足成分）を加えることができる。

再生補充剤としては、上記のように廃液の固化物を造粒する際に必要構成成分を加えて造粒して再生補充剤としてもよく、また、固化物を造粒したものと、必要構成成分の固形物（顆粒など）を混合して再生補充剤としてもよい。

#### 【0013】

本発明の写真処理廃液の再利用方法について図1を参照しながら説明する。図1は、本発明の写真処理廃液の再利用方法を説明する工程模式図で、本発明がとくに有利なカラーペーパー処理工程への適用を例にして示したものである。

感光材料の処理は、一般に、感光材料を露光した後、まずP1処理槽においてカラー現像処理を行い、続いてP2処理槽において漂白定着処理を行い、続いてPS処理槽において水洗処理を行い、最後に感光材料を乾燥させるという工程からなる。上述の通り、感光材料の処理の各工程において使用されるカラー現像液（P1）、漂白定着液（P2）、及びリンス液（PS）は、一定量の感光材料の処理ごとに一定量が補充される。図1では、顆粒状の補充剤を各処理槽に投入し補充水で溶解することによりP1又はP2処理液を補充している。各処理槽からのオーバーフローすなわち処理廃液は、乾燥固化され、多くの場合、必要により

処理中に消費された成分を加えて造粒して顆粒型補充剤として再利用される。

図 1 は、本発明の実施態様の典型例であって、例えば P 1, P 2, P S の各廃液を混合して一括して乾燥固化する態様であるが、混合廃液としないで、それぞれの廃液を個別に乾燥固化してそれぞれを再利用する態様も本発明の一例である。また、図 1 は、乾燥・固化工程と、造粒工程と、P 2 顆粒製造工程とをそれぞれ示してあるが、これらの工程は装置や再生サイトの事情によって一工程又は 2 工程にまとめて行うこともできる。

#### 【0014】

本発明では、各処理槽から廃液を回収し、廃液を固化させる。廃液固化手段としては、薄膜式濃縮方式を用いるのが好ましい。漂白定着液にはアンモニウム塩や亜硫酸塩が含まれているため、従来用いられている減圧蒸留法は、廃液に過剰な熱が加わるため分解ガスが発生するおそれがあり、好ましくない。薄膜式濃縮方式による乾燥固化の場合は、減圧蒸留法に比べて過剰な熱がかかりにくく熱印加時間も短いため分解ガスが発生するおそれは少なく、更に薄膜式濃縮方式を用いて再生した固形処理剤を利用すると、感光材料汚れ等が抑止できるという効果も見出された。薄膜式濃縮装置としては、例えば、E Y E L A 社製薄膜式フラッシュエバポレーター（（株）池田理化）の M F 型、F 型の各形式から必要処理量に応じて選択して用いることができるが、これらに限定されるものではなく、他の市販の装置も用いることができる。好ましい装置は、蒸発液の薄膜との接触部分の温度が 100℃以下、好ましくは 80℃以下である。また、低温で蒸発可能とするために減圧方式を採り入れた装置も好ましい。

また、廃液固化時に生成した水蒸気は任意の凝縮手段により液化し、漂白定着処理液（P 2）の希釈水又はリンス液（P S）に利用することができる。また、P 2、P S のクロスオーバーローラーの洗浄にも利用することができる。図 1 に示した態様において、F R S S と記されたタンクは、これらの目的に用いる凝縮水の貯留槽を示している。

#### 【0015】

写真廃液を再生した処理剤は、例えば漂白定着廃液が銀イオンを含むように処理中に生成した蓄積物を含んでいるので、蓄積物の除去処理を行わずに再生処理

剤として全量再利用して写真処理を行う場合には、処理液中の銀イオン濃度などの蓄積物濃度が増加して感光処理品質を悪化させてしまう。したがって、廃液の再利用率は、50～95%が好ましく、70～90%がより好ましい。ここで再利用率とは、写真廃液から得られる固化物の全質量に対し補充剤として再利用する固化物の質量の割合をいい、次式で表される。

再利用率(%) =

$$\left[ \left( \text{写真廃液中の固形物のうち補充剤に組み込まれて使用した量(g)} \right) \div \left( \text{写真廃液から得られる固形物の全量(g)} \right) \right] \times 100$$

なお、固体処理剤として再利用されなかった分については、公知の嫌気醗酵、好気醗酵等の処理を経て、硫化銀や硫黄を回収したり、芝生用肥料等に利用したり、COD低減の生物処理や化学処理が施されて、環境に影響を与えないレベルで下水に放流されるなどの公知の方法で処理される。

#### 【0016】

以下に、本発明の写真廃液再利用方法の好ましい態様として使用できるハロゲン化銀写真感光材料用顆粒型固形処理剤について説明する。廃液を乾燥固化して得た固化物は、顆粒化して再生し、固形処理剤として使用する。固形処理剤とするには、乾燥固化物をそのまま造粒して顆粒としてもよく、また、コア/シェル型の構造を持った顆粒とすることもできる。

#### 【0017】

コア/シェル型の粒子構造を持った顆粒について説明する。本発明のコア/シェル型の粒子構造を持った処理剤を説明するに当たって、まずコア/シェル型の顆粒状写真処理剤の一般的な構成と設計について説明する。

顆粒コア/シェル型の粒子構造を持った顆粒は、顆粒を構成する処理剤成分を、内部核すなわちコア成分と、被覆層成分すなわちシェル成分に分けて構成された顆粒であり、コアとシェルとに振り分ける振り分け方は、公知の化学的知見にしたがって、構成成分を①吸湿性化合物単独、又は吸湿性化合物及びその化合物と混合可能な少量の他の成分との混合組成物と、②他の単独成分又は互いに混合してもよい他の成分からなる組成物群に別けて、①の単独成分又は組成物群を内部核すなわちコア成分に、②の単独成分又は混合組成物群を被覆層すなわちシェ

ル成分とするのが適切である。さらに被覆層は、3層以上の複合構造の被覆層とすることもできる。このほか、顆粒設計指針にしたがって、さらに振り分け方の最適化を行って顆粒を製造してもよい。

#### 【0018】

コアである内部核が臨界相対湿度（処理剤と湿度平衡状態にある空気の相対湿度）が70%RH以下という低い値の高吸湿性の成分を含有する場合にとくに効果を発揮する。臨界相対湿度が70%RH以下の成分としては、アルカリ金属水酸化物、チオ硫酸塩、炭酸カリウム、硫酸ヒドロキシルアミン、亜硫酸アンモニウムなどのアンモニウム塩が挙げられる。臨界相対湿度60%RH以下の内部核を用いると、上記効果がより効果的に達成できる。また、実用的には臨界相対湿度が5%RH以上の内部核が用いられる。内部核がアルカリ金属水酸化物を含有する場合、アルカリ金属水酸化物が水酸化リチウムである場合に上記効果が顕著である。内部核がチオ硫酸塩である場合、チオ硫酸塩がアンモニウム塩又はナトリウム塩であることが好ましく、とくにアンモニウム塩である場合に上記効果が著しい。また、内部核が臨界相対湿度70%RH以下の成分を50質量%以上含有することが好ましく、60～100質量%であると上記効果がとくに顕著である。このようなコアシェル型固形処理剤は、特開2001-183779号公報に記載されている。

本発明においておいて、写真廃液をコア／シェル型固形処理剤粒子として再利用する場合には、基本的には上記したコア／シェル型固形処理剤粒子の設計思想に基づいており、したがって下記に詳述するようなコア／シェル構成の粒子設計が行なわれる。

#### 【0019】

本発明において、乾燥固化物は処理液中の構成薬品成分と処理中に生成した蓄積成分によって構成されているが、一般的にかかる乾燥固化物は、臨界湿度が70%RH以上であることが多いのでコア／シェル構造の顆粒とする場合は、乾燥固化物を用いてコアすなわち内部核の造粒を行い、次いで内部核上へ処理中に消費され、補充剤としてあらたに加えるべき成分の被覆を行うことによって作製される場合が多い。しかしながら、アルカリ金属水酸化物のように臨界相対湿度が

さらに低い添加成分を加えるべき場合には、これをコアとして、その表面に乾燥固化物を用いてシェル層を形成させるのが好ましい。さらには、形成されたシェル層の上にさらに他の添加成分の層を形成させて多層構成の造粒を行うことも出来る。

#### 【0020】

多重層とすることによって、顆粒を構成する成分化合物をさらに安定な群にふり分けて構成させることもできる。本発明の再生固形処理剤において、顆粒は内部核の表面が3層以上の被覆層で覆われている場合、3～10層被覆することが好ましく、3～5層被覆することが更に好ましい。被覆層の組成は、後述する処理剤構成成分によって構成されており、とくにアルカリ金属水酸化物やチオ硫酸塩を除いた処理剤構成成分からなることが好ましい。また、結着性、安定性、機械的強度などの諸観点から、処理剤構成成分以外に無機塩、水溶性ポリマー等の現像不活性物質を含有させることもできる。シェルである被覆層の臨界相対湿度は、内部核の臨界相対湿度よりも高いことが好ましい。被覆層の臨界相対湿度は70%RH以上であることがさらに好ましい。被覆層の総質量が内部核の質量に対して0.5倍以上であることが好ましい。より好ましくは0.5倍以上であり、1.0倍以上であることが特に好ましい。

#### 【0021】

本明細書において、球形顆粒とは粉体を球形に造粒した粒子を指す。球形とは、真球であっても、真球でなくてもよく、いわゆるペレット、丸薬、ビーズなどの名で一般的に呼ばれる粒子形状を含む。顆粒の平均粒径が0.5～20mmであることが好ましく、1～15mmであることが更に好ましく、2～10mmであることが非常に好ましい。また、平均粒径が0.5mm以下の顆粒が、顆粒型固形処理剤の10質量%以下であると、上記効果が顕著であり、0～5質量%であることがとくに好ましい。

#### 【0022】

本発明の廃液再利用方法に使用できる再生固形処理剤において、内部核の形状は球状、円柱状、角柱状、不定形などの様々な形状に造粒できる。内部核上への多成分の被覆のし易さからは球状が好ましく、内部核の製造のし易さからは不定

形が好ましい。内部核の平均粒径が0.1～5mmであることが好ましく、0.2～4mmであることが更に好ましく、0.3～3mmであることが非常に好ましい。また、被覆層のそれぞれの厚みは、0.01～5mm、好ましくは0.05～2.5mm、より好ましくは0.1～1.5mmであり、顆粒の吸湿性低減と保存安定性向上作用は、各被覆層の厚みよりは3層以上という被覆層の数の寄与が大きいことが判っている。

### 【0023】

本発明の廃液再利用方法における再生固形処理剤の造粒は、一旦固形物として得られた廃液を一度粉砕した後に、造粒機によって造粒する方法がこのましい。造粒の形態は、単一構成の造粒、内部核の造粒と前記内部核上への被覆などが挙げられ、それらは任意の各種造粒法によって行うことができる。各種造粒法は、造粒ハンドブック（日本粉体工業技術協会編）に記載されており、また例えば特開平4-221951号、同2-109043号公報などにも記載されている。その中でも好ましい方法として、下記に代表的造粒法を挙げるが、これらに限定されるものではない。

### 【0024】

#### （1）転動造粒法（造粒ハンドブック p133）

回転ドラムあるいは回転皿などの回転容器内において原料粉体を転動（ころがし）させながら液（バインダー）を散布し、界面エネルギーを原動力に雪だるま式に凝集を進めて造粒する方法。

#### （2）圧縮型造粒法（造粒ハンドブック p199）

回転する2つのロール間で、粉体原料を圧縮し成形する操作によってロール表面にブリケットのポケットが刻まれた成形造粒を行うブリケットティングと称する方法及び表面平滑型で板状のフレークに成形し、その後このフレークを解砕するコンパクティングと称する方法。

#### （3）攪拌造粒法（造粒ハンドブック p379）

容器内に設けられた攪拌翼などを用い強制的に原料粉体に流動運動を与え、液を噴霧しつつ凝集造粒を行う方法。

### 【0025】

(4) 押し出し造粒法 (造粒ハンドブック p 1 6 9)

原材料をダイやスクリーンの細孔から押し出して造粒する方法。押し出す機構にはスクリュウ型、ロール型、ブレード型、自己成型型、ラム型などが用いられる。

(5) 破碎型造粒法 (造粒ハンドブック p 3 4 9)

乾式法と湿式法がある。乾式法は前述の圧縮造粒法で得られたブリケットやコンパクトフレークなどを破碎して顆粒を得る方法。湿式法はあらかじめ粉体材料を加湿し、こねたものを破碎造粒する操作で、いずれの場合もハンマーによる衝撃、カッターなどによるせん断、凹凸歯型ロールや波型ロールなどを用いて圧縮破碎細分するものである。

(6) 流動層造粒法 (造粒ハンドブック p 2 8 3)

下から吹き上げる流体中に粉体を浮遊懸濁させた状態に保ちながら、結合剤を噴霧して造粒する方法。この操作は流動化法という単位操作に属するが、これに転動、攪拌作用を併用させた流動層多機能型造粒機もある。

【 0 0 2 6 】

(7) コーティング造粒法 (造粒ハンドブック p 4 0 9)

核に被覆物質やバインダーの溶液を噴霧した核表面に背負う粒子を付着させる造粒方法。回転ドラムで転動するパンコーティング、回転円板で転動する転動コーティング、空気流による流動層を形成する流動層コーティング、ローターの回転による遠心力とスリットエアーにより遊星運動をおこす遠心流動型コーティング等の種類がある。

(8) 熔融造粒法 (造粒ハンドブック p 2 2 7)

熔融状態にある物質を噴射または板上滴下などにより細分化あるいはフレーク状にして、冷却凝固する方法。

(9) 噴霧乾燥造粒法 (造粒ハンドブック p 2 4 9)

乾燥塔内の熱風気流中において、溶液、ペースト、懸濁液などを噴霧微粒化し、同時に水分を蒸発させて乾燥粒子とする造粒方法。

【 0 0 2 7 】

(10) 液相造粒法 (造粒ハンドブック p 4 3 9)



マイクロカプセルの製造方法として知られているカプセル造粒方法。界面重合法、液中硬化被膜法、エマルション法、内包物交換法、スプレードライニング法等がある。

(11) 真空凍結造粒法 (造粒ハンドブック p 469)

常温では粒形を維持できない湿潤材料を用い、凍結 (冷却固化) 状態を利用して粒状物をつくる方法。

【0028】

本発明では、内部核の造粒は前記のとおり噴霧乾燥造粒法で行うことが特に好ましい。また、内部核上への被覆は転動造粒法、流動層造粒法、コーティング造粒法で行うことが好ましく、遠心流動型コーティング機を用いたコーティング造粒法が上記効果を有効に発揮できて、特に好ましい。

【0029】

造粒された顆粒は、その表面に水溶性ポリマーをコーティングしてもよい。コーティングに用いられる水溶性ポリマーの種類に制限はなく、例えばゼラチン、ベクチン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、ポリビニールアルコール、変性ポリビニールアルコール、ポリビニールピロリドン、ポリビニールピロリドン・ビニールアセテート共重合体、ポリエチレングリコール、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、アルギン酸塩、キサンタンガム、アラビアガム、トラガントガム、カラヤガム、カラゲナン、メチルビニルエーテル・無水マレイン酸共重合体等の合成、半合成及び天然水溶性高分子物質から選ばれる1種又は2種以上を用いることができ、中でもポリエチレングリコール、ポリビニールピロリドン、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、アラビアガム、カラゲナンの1種又は2種以上を用いることがより好ましい。

【0030】

水溶性ポリマーのコーティング量は、通常行われるコーティング量である限り格別の制約はないが、顆粒に対して0.001～10質量%が好ましく、0.01～5質量%が特に好ましい。水溶性ポリマーのコーティング方法にも任意の方

法を格別の制約なく用いることができるが、前記の転動造粒法、攪拌造粒法、流動層造粒法、コーティング造粒法、熔融造粒法又は噴霧乾燥造粒法を用いることが好ましい。中でも、転動造粒法、流動層造粒法、コーティング造粒法又は噴霧造粒法によって、顆粒表面に1～50%濃度のポリマー水溶液をスプレーコーティングし、乾燥する方法が特に好ましい。

#### 【0031】

本発明の廃液再利用方法では、乾燥固化し、造粒した再生処理剤に使用できる顆粒型処理剤容器は、袋、ボトルなどの形態であり、その包装材質は、紙、プラスチック、金属等いかなる材質でも用いることができる。環境への負荷の観点から、紙やプラスチックフィルムで作られた袋状やボトル状容器が好ましく、生分解性プラスチックを用いることが特に好ましい。生分解性プラスチックとしては、ヒドロキシブチレート・ヒドロキシバリレートポリマー、脂肪族ポリエステル、ポリ乳酸等を挙げることができる。また、各種の安定性の観点からはバリア性の包材が好ましい。特に酸素透過性が $200\text{mL}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hrs} \cdot \text{パスカル}$ 以下のプラスチック材料が好ましい。尚、酸素透過係数は「 $\text{O}_2$  パーミエーション オブ プラスチック コンテナー、モダンパッキング ( $\text{O}_2$  permeation of plastic container, Modern Packing; N.J. Calyan, 1968) の12月号第143～145頁に記載の方法により測定することができる。好ましいプラスチック材料としては、具体的には塩化ビニリデン (PVDC)、ナイロン (NY)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ポリエステル (PES)、エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA)、エチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVAL)、ポリアクリロニトリル (PAN)、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリエチレンテレフタレート (PET) 等を挙げることができる。酸素透過性を低減する目的で、PVDC、NY、PE、EVA、EVAL及びPETの使用が好ましい。

#### 【0032】

顆粒型処理剤の具体的な包装形態としては、フィルム状、袋状あるいはボトル状に成形して使用される。バリア性フィルムで包装した固形写真処理剤とする場合、処理剤を湿気から保護するために、膜厚が $10 \sim 150 \mu\text{m}$ のフィルムが好ましく、バリア包装材がポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロ

ピレンのようなポリオレフィンフィルム、ポリエチレンで耐湿効果を持ち得るクラフト紙、蠟紙、耐湿性セロファン、グラシン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、塩化ビニリデン-マレイン酸共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリアミド、ポリカーボネート、アクリロニトリル系及びアルミニウムの如き金属箔、金属化ポリマーフィルムから選ばれる少なくとも一つ又はこれらを用いた複合材料が好ましく用いられる。

### 【0033】

例えば①ポリエチレンテレフタレート／低密度ポリエチレン、②塩化ビニリデン-マレイン酸共重合体コートセロハン／低密度ポリエチレン、③ポリエチレンテレフタレート／塩化ビニリデン-マレイン酸共重合体／低密度ポリエチレン、④ナイロン／低密度ポリエチレン、⑤低密度ポリエチレン／塩化ビニリデン-マレイン酸共重合体／低密度ポリエチレン、⑥ナイロン／エパール／低密度ポリエチレン、⑦ポリエチレンテレフタレート／エパール／低密度ポリエチレン、⑧アルミ蒸着ポリエチレンテレフタレート等の複合材料よりなるハイバリア（高遮断）性フィルム包装材は水・ガス・光等の高遮断性、堅ろう性、フレキシブル性シール（加工）性等からしても特に好ましく用いられる。これ等ハイバリア性包材については機能性包装材料の新展開（東レリサーチセンター、1990年2月）等に記載されるものが使用できる。

### 【0034】

また、特開昭63-17453号に開示された低酸素透過性及び低水蒸気透過性の容器、特開平4-19655号、同4-230748号に開示された真空包装材料も好ましい容器材料として用いることが出来る。

### 【0035】

本発明の廃液再利用方法に使用できる顆粒型処理剤は、一つの態様として、容器ごと自動現像機に装着して現像処理に供することも可能であり、その場合に好ましい容器の例は、密度が0.941～0.969でメルトインデックスが0.3～5.0 g/10 minの範囲の高密度ポリエチレン（以後HDPEと呼ぶ）を単一の構成樹脂として作られた容器である。より好ましい密度は0.951～0.969であり、さらに好ましくは0.955～0.965である。また、よ

り好ましいメルトインデックスは0.3～5.0であり、さらに好ましくは0.3～4.0である。メルトインデックスは、ASTM D1238に規定された方法に従い、温度190℃において荷重2.16kgのもとで測定した値である。この容器は500～1500 $\mu$ mの厚さにすることが好ましい。しかし、本発明のシステムに使用できる処理剤に用いる処理剤容器は、現像機装着に好都合な上記HDPE容器に限定されず、そのほかの、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ塩化ビニル（PVC）、低密度ポリエチレン（LDPE）などHDPE以外の凡用容器材料や、HDPEであっても上記の密度とメルトインデックスの範囲以外のものから作られた容器も用いることができる。

#### 【0036】

以上で顆粒型処理剤の構造及び製造方法について説明したが、つぎに本発明の廃液再利用方法に用いられる各処理剤の構成成分薬品について説明する。本発明の廃液再利用方法に使用できる固形処理剤は、漂白液、定着液、漂白定着液、必要であれば安定液などのいずれの処理剤にも、またカラー写真感光材料用、黑白写真感光材料用のいずれの処理剤にも、あるいは撮影用、プリント用の処理剤のいずれにも適用できる。また、現像液の廃液だけを集めて固化した場合には、その固体処理剤は現像液にも使用できる。

#### 【0037】

なお、「現像」と「現像処理」、「現像剤」と「現像処理剤」は、一般に現像工程から乾燥工程までの一連の工程、及び一連の工程用の処理剤を指す広義で用いられる場合と、その中の現像工程のみ及び現像工程用の処理剤を指す狭義の意味の場合があるが、本明細書の記述においてそのいずれかを指すか文章の前後関係からも不明瞭の場合は、広義の場合を「処理」、「処理剤」と記述し、狭義の場合に「現像」、「現像処理剤」と記述している。

#### 【0038】

本発明の廃液再利用方法に用いられるカラー現像剤（現像剤、再生現像剤、現像液も含める）の構成成分について、まず説明する。カラー現像主薬としては、好ましい例は公知の芳香族第1級アミンカラー現像主薬、とくにp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない

。

## 【0039】

- 1) N, N-ジエチル-p-フェニレンジアミン
- 2) 4-アミノ-N, N-ジエチル-3-メチルアニリン
- 3) 4-アミノ-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-N-メチルアニリン
- 4) 4-アミノ-N-エチル-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アニリン
- 5) 4-アミノ-N-エチル-N-( $\beta$ -ヒドロキシエチル)-3-メチルアニリン
- 6) 4-アミノ-N-エチル-N-(3-ヒドロキシプロピル)-3-メチルアニリン
- 7) 4-アミノ-N-エチル-N-(4-ヒドロキシブチル)-3-メチルアニリン
- 8) 4-アミノ-N-エチル-N-( $\beta$ -メタンスルホンアミドエチル)-3-メチルアニリン
- 9) 4-アミノ-N, N-ジエチル-3-( $\beta$ -ヒドロキシエチル) アニリン
- 10) 4-アミノ-N-エチル-N-( $\beta$ -メトキシエチル)-3-メチルアニリン
- 11) 4-アミノ-N-( $\beta$ -エトキシエチル)-N-エチル-3-メチルアニリン
- 12) 4-アミノ-N-(3-カルバモイルプロピル-N-n-プロピル-3-メチルアニリン
- 13) 4-アミノ-N-(4-カルバモイルブチル-N-n-プロピル-3-メチルアニリン
- 14) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ヒドロキシピロリジン
- 15) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-(ヒドロキシメチル) ピロリジン
- 16) N-(4-アミノ-3-メチルフェニル)-3-ピロリジンカルボキサミド

## 【0040】

上記 p-フェニレンジアミン誘導体のうち特に好ましくは例示化合物 5), 6), 7), 8) 及び 12) であり、その中でも化合物 5) と 8) が好ましい。また、これらの p-フェニレンジアミン誘導体は、固体素材の状態では、通常硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、ナフタレンジスルホン酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの塩の形である。顆粒化された処理剤組成物は、使用に際して定められた比率で水と混合されて現像液又は現像補充液（以後現像液と現像補充液を区別することが格別の意味をもたない場合は、両者を併せて現像液という。また、現像剤と現像補充剤についても同様である）の形の使用液にして用いる。処理剤中の芳香族第 1 級アミン現像主薬含有量は、使用液中の該現像主薬の濃度は現像液 1 リットル当たり 2~200 ミリモル、好ましくは 6~100 ミリモル、より好ましくは 10~40 ミリモルとなるように加えられる。

#### 【0041】

カラー現像剤には、対象とする感光材料の種類によって少量の亜硫酸イオンを含んだり、あるいは実質的に含まない場合もあるが、本発明においては、亜硫酸イオンを少量含むことが好ましい。亜硫酸イオンは顕著な保恒作用を持つ反面、過剰の場合にはカラー現像の過程で写真的性能に好ましくない影響をあたえることもある。また、ヒドロキシルアミンを少量含有してもよい。ヒドロキシルアミン（通常塩酸塩や硫酸塩の形で用いるが、以下塩の形を省略する）を含んでいると、亜硫酸イオンと同様に現像液の保恒剤として作用するが、同時にヒドロキシルアミン自身の銀現像活性のために写真特性に影響することもあるので、この添加量も少量に留める必要がある。

#### 【0042】

カラー現像剤には、保恒剤として前記ヒドロキシルアミンや亜硫酸イオンのほかにも、有機保恒剤を添加してもよい。有機保恒剤とは、感光材料の処理液へ含ませることで、芳香族第 1 級アミンカラー現像主薬の劣化速度を減じる有機化合物全般を指している。即ち、カラー現像主薬の空気酸化などを防止する機能を有する有機化合物類であるが、中でも、前記のヒドロキシルアミン誘導体をはじめ、ヒドロキサム酸類、ヒドラジド類、フェノール類、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン類、 $\alpha$ -アミノケトン類、糖類、モノアミン類、ジアミン類、ポリアミン類、四級ア

ンモニウム塩類、ニトロキシラジカル類、アルコール類、オキシム類、ジアミド化合物類、縮環式アミン類などが特に有効な有機保恒剤である。これらは、特開昭63-4235号、同63-30845号、同63-21647号、同63-44655号、同63-53551号、同63-43140号、同63-56654号、同63-58346号、同63-43138号、同63-146041号、同63-44657号、同63-44656号、米国特許第3,615,503号、同2,494,903号、特開昭52-143020号、特公昭48-30496号などの各公報又は明細書に開示されている。

#### 【 0 0 4 3 】

その他保恒剤として、特開昭57-44148号及び同57-53749号公報に記載の各種金属類、特開昭59-180588号公報に記載のサリチル酸類、特開昭54-3532号公報に記載のアルカノールアミン類、特開昭56-94349号公報に記載のポリエチレンイミン類、米国特許第3,746,544号明細書等に記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて含有しても良い。特に、例えばトリエタノールアミンやトリイソプロパノールアミンのようなアルカノールアミン類、ジスルホエチルヒドロキシルアミン、ジエチルヒドロキシルアミンのような置換又は無置換のジアルキルヒドロキシルアミン、あるいは芳香族ポリヒドロキシ化合物を添加してもよい。前記の有機保恒剤のなかでもヒドロキシルアミン誘導体の詳細については、特開平1-97953号、同1-186939号、同1-186940号、同1-187557号公報などに記載されている。とりわけ、ヒドロキシルアミン誘導体とアミン類をともに添加することも、カラー現像液の安定性の向上、連続処理時の安定性向上の点で効果的なこともある。前記のアミン類としては、特開昭63-239447号公報に記載されたような環状アミン類や特開昭63-128340号公報に記載されたようなアミン類やその他特開平1-186939号や同1-187557号公報に記載されたようなアミン類が挙げられる。処理剤中の補恒剤の含有量は、補恒剤の種類によって異なるが、一般に使用液中の濃度が現像液1リットル当たり1～200ミリモル、好ましくは10～100ミリモルとなるように加えられる。

#### 【 0 0 4 4 】

カラー現像剤には、例えばカラーペーパー用の現像剤は必要に応じて塩素イオンを添加してもよい。カラー現像液（とくにカラープリント材料用現像剤）は、通常塩素イオンを $3.5 \times 10^{-2} \sim 1.5 \times 10^{-1}$ モル／リットル含有することが多いが、

塩素イオンは、通常現像の副生成物として現像液に放出されるので補充用現像剤には添加不要のことも多い。撮影用の感光材料用の現像剤では塩素イオンを含まなくてもよい。

#### 【0045】

臭素イオンに関しては、カラー現像液中の臭素イオンは、撮影用材料の処理では $1\sim 5\times 10^{-3}$ モル／リットル程度、また、プリント材料の処理では、 $1.0\times 10^{-3}$ モル／リットル以下であることが好ましい。しかし、カラー現像剤には、上記の塩素イオンと同様必要がないことが多いが、添加する場合には臭素イオン濃度が上記範囲になるように必要に応じて処理剤中に臭素イオンを加えることもある。対象とする感光材料が、カラーネガフィルムやカラーリバーサルフィルムなどのヨウ素臭化銀乳剤から得られるものである場合には、ヨウ素イオンに関しても同じ状況であるが、通常は感光材料からヨウ素イオンが放出されて現像液1リットル当たり0.5～10mg程度のヨウ素イオン濃度となるので、補充用処理剤の中には含まない場合が普通である。

#### 【0046】

ハライドを現像剤や現像補充剤中の添加成分として用いる場合は、塩素イオン供給物質として、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、塩化リチウム、塩化ニッケル、塩化マグネシウム、塩化マンガン及び塩化カルシウムが挙げられるが、そのうち好ましいものは塩化ナトリウム及び塩化カリウムが用いられる。臭素イオンの供給物質として、臭化ナトリウム、臭化カリウム、臭化アンモニウム、臭化リチウム、臭化カルシウム、臭化マグネシウム、臭化マンガン、臭化ニッケル、臭化セリウム及び臭化タリウムが挙げられるが、そのうち好ましいものは臭化カリウム及び臭化ナトリウムが用いられる。ヨウ素イオンの供給物質として、沃化ナトリウム及び沃化カリウムが用いられる。

#### 【0047】

本発明においては、現像液のpHが9.0～13.5、補充液のpHが9.0～13.5になるように添加されることが好ましく、したがって現像剤及び補充剤には、そのpH値を維持できるようにアルカリ剤、緩衝剤及び必要によっては酸剤を含ませることができる。顆粒型処理剤の内部核には、アルカリとしては各



種水酸化物を添加することができる。例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、燐酸水素3カリウムや燐酸水素3ナトリウム及びそれらの水和物等をあげることができる。また、顆粒剤とは別構成の液剤パートを設けてトリエタノールアミン、ジエタノールアミンを加えることもある。また、必要に応じて添加される酸剤としては無機・有機の水溶性の固体状の酸を用いることができる。例えば、琥珀酸、酒石酸、プロピオン酸、アスコルビン酸が挙げられる。

#### 【0048】

処理液を調整したときに、上記 pH を保持するためには、各種緩衝剤を用いるのが好ましい。緩衝剤としては、炭酸塩、リン酸塩、ホウ酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩、グリシル塩、N, N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3, 4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール塩、バリン塩、プロリン塩、トリスヒドロキシアミノメタン塩、リシン塩などを用いることができる。特に炭酸塩、リン酸塩、四ホウ酸塩、ヒドロキシ安息香酸塩は、pH 9.0 以上の高 pH 領域での緩衝能に優れ、カラー現像液に添加しても写真性能面への悪影響（カブリなど）がなく、安価であるといった利点を有し、これらの緩衝剤を用いることが特に好ましい。

#### 【0049】

これらの緩衝剤の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、o-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。しかしながら本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。緩衝剤は、反応・消費される成分ではないので、その濃度は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに1リットルあたり0.01~2モル、好ましくは0.1~0.5モルになるように組成物中の添加量が決められる。

## 【0050】

カラー現像剤には、その他のカラー現像液成分、例えばカルシウムやマグネシウムの沈澱防止剤であり、あるいはカラー現像液の安定性向上剤でもある各種キレート剤を添加することもできる。例えば、ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N, N, N-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N', N'-テトラメチレンスルホン酸、トランスシロヘキサンジアミン四酢酸、1, 2-ジアミノプロパン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミンオルトヒドロキシフェニル酢酸、エチレンジアミンジ琥珀酸 (SS 体)、N-(2-カルボキシラートエチル)-L-アスパラギン酸、 $\beta$ -アラニンジ酢酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸、1, 2-ジヒドロキシベンゼン-4, 6-ジスルホン酸等が挙げられる。これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。これらのキレート剤の量は、調製したカラー現像液中の金属イオンを封鎖するのに十分な量であれば良い。例えば1リットル当り0.1~10 g 程度になるように添加する。

## 【0051】

本発明に用いるカラー現像剤には、必要により任意の現像促進剤を添加することもできる。現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許第3,813,247号等の各公報又は明細書に表わされるチオエーテル系化合物、特開昭52-49829号及び同50-15554号公報に表わされる p-フェニレンジアミン系化合物、特開昭50-137726号、特公昭44-30074号、特開昭56-156826号及び同52-43429号公報等に表わされる4級アンモニウム塩類、米国特許第2,494,903号、同3,128,182号、同4,230,796号、同3,253,919号、特公昭41-11431号、米国特許第2,482,546号、同2,596,926号及び同3,582,346号等の各公報又は明細書に記載のアミン系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3,128,183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3,532,501号等の各公報又は明細書に表わされるポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類又はイミダゾール類を必要に応じて

添加することができる。それらの濃度は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに1リットルあたり0.001～0.2モル、好ましくは0.01～0.05モルになるように組成物中の添加量が決められる。

#### 【0052】

本発明に用いるカラー現像剤には、必要に応じて、前記ハロゲンイオンのほかに、任意のカブリ防止剤を添加できる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリルベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチルベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例としてあげることができる。又、カラー現像剤には必要に応じてアルキルスルホン酸、アリールスルホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加しても良い。それらの濃度は、処理剤から調製した現像液及び補充液ともに1リットルあたり0.001～0.2モル、好ましくは0.01～0.05モルになるように組成物中の添加量が決められる。

#### 【0053】

つぎに黒白現像剤（現像剤、再生現像剤、現像液も含める）の構成について説明する。黒白現像剤には、従来知られている現像主薬を用いることができる。現像主薬としては、ジヒドロキシベンゼン類（たとえばヒドロキノン、ヒドロキノンモノスルホネート、カテコール）、3-ピラゾリドン類（たとえば1-フェニル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン、1-フェニル-4,4-ジヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン）、アミノフェノール類（たとえばN-メチル-p-アミノフェノール、N-メチル-3-メチル-p-アミノフェノール、N-メチル-2-スルホアミノフェノール）、アスコルビン酸やエリソルビン酸及びその異性体や誘導体、後述するカラー現像主薬にも用いるp-フェニレンジアミン類などを、単独もしくは組合せて用いることができる。これらの現像主薬は塩の形で用いる場合は、対塩としては硫酸塩、塩酸塩、燐酸塩、p-トルエンスルホン酸塩などの形

が用いられる。これらの現像主薬の添加量は、調製した現像液 1 リットル当り  $1 \times 10^{-5} \sim 2 \text{ mol/リットル}$  が好ましい。

#### 【0054】

黒白現像剤には、必要により保恒剤を用いることができる。保恒剤としては亜硫酸塩や重亜硫酸塩が一般的に用いられる。これらの添加量は、調製した現像液中の濃度が  $0.01 \sim 1 \text{ mol/リットル}$ 、好ましくは  $0.1 \sim 0.5 \text{ mol/リットル}$ 、また、アスコルビン酸も有効な保恒剤であり、好ましい添加量は、調製液中の濃度が  $0.01 \sim 0.5 \text{ mol/リットル}$  となる量である。その他、ヒドロキシルアミン類、糖類、 $\alpha$ -ヒドロキシケトン類、ヒドラジン類等も用いることができる。その場合の添加量は調製液中の濃度が  $0.002 \sim 1.0 \text{ mol/リットル}$  となる量である。

#### 【0055】

黒白現像液の pH は  $8 \sim 13$  が好ましく、最も好ましくは pH  $9 \sim 12$  である。pH を維持するために各種アルカリ剤、緩衝剤及び必要であれば酸剤が現像処理剤に添加される。好ましいアルカリ剤、緩衝剤及び酸剤は、カラー現像剤の項で前記した化合物であり、そのほかの緩衝剤としてヒドロキシ安息香酸塩、グリシン塩、N, N-ジメチルグリシン塩、ロイシン塩、ノルロイシン塩、グアニン塩、3, 4-ジヒドロキシフェニルアラニン塩、アラニン塩、アミノ酪酸塩、バリン塩、リシン塩等をあげることができる。これらの緩衝剤は、対塩として Na、K などのアルカリ金属やアンモニウム塩の形で用いられる。これらの緩衝剤は単独で使用してもよい。

#### 【0056】

黒白現像剤にも、現像促進剤としてハロゲン化銀溶剤を含有させてもよい。その場合は、例えば、チオシアン塩、亜硫酸塩、チオ硫酸塩、2-メチルイミダゾール、各種 4 級アミン類、ポリエチレンオキサイド類、1-フェニル-3-ピラゾリドン類、1 級アミン類、N, N, N', N'-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、特開昭 57-63580 号公報記載のチオエーテル系化合物等のほかカラー現像剤の項で前記した促進剤が用いられる。これらの化合物は、調製した現像液（現像補充液）中の濃度が  $0.005 \sim 0.5 \text{ mol/リットル}$  程であるのが

好ましい。

#### 【0057】

本発明に用いられる顆粒型黑白現像剤にも現像カブリを防止する目的でカラー現像剤の項で前記した種々のカブリ防止剤を添加してもよい。

#### 【0058】

更に、本発明に用いられる黑白現像剤には、膨潤抑制剤（例えば硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等の無機塩）や、硬水軟化剤を含有させることができる。又、必要に応じてカラー現像剤の項で前記した各種硬水軟化剤、界面活性剤を前記と同じ濃度レベルで添加しても良い。

#### 【0059】

つぎに脱銀過程の処理剤について、上記と同じく処理液、再生処理剤及び新たな処理剤をまとめて「処理剤」として説明する。はじめにカラー現像処理における漂白液用及び漂白定着液用の漂白剤について説明する。漂白液又は漂白定着液において用いられる漂白剤としては、公知の漂白剤も用いることができるが、特に鉄(III)の有機錯塩（例えばアミノポリカルボン酸類の錯塩）もしくはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸、過硫酸塩、過酸化水素などが好ましい。

#### 【0060】

これらのうち、鉄(III)の有機錯塩は迅速処理と環境汚染防止の観点から特に好ましい。鉄(III)の有機錯塩を形成するために有用なアミノポリカルボン酸、またはそれらの塩を挙げると、生分解性のあるエチレンジアミンジ琥珀酸（SS体）、N-（2-カルボキシラートエチル）-L-アスパラギン酸、ベータアラニンジ酢酸、メチルイミノジ酢酸をはじめ、エチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、プロピレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、シクロヘキサレンジアミン四酢酸、イミノ二酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、などを挙げることができる。これらの化合物はナトリウム、カリウム、チリウム又はアンモニウム塩のいずれでもよい。これらの化合物の中で、エチレンジアミンジ琥珀酸（SS体）、N-（2-カルボキシラートエチル）-L-アスパラギン酸、 $\beta$ -アラニンジ酢酸、エチレンジアミン四酢酸、1,3-ジアミノプロパン四酢酸、メチルイミノ二酢酸はその鉄(III)

錯塩が写真性の良好なことから好ましい。これらの第2鉄イオン錯塩は錯塩の形で使用してもよいし、第2鉄塩、例えば硫酸第2鉄、塩化第2鉄、硝酸第2鉄、硫酸第2鉄アンモニウム、燐酸第2鉄などとアミノポリカルボン酸などのキレート剤とを用いて溶液中で第2鉄イオン錯塩を形成させてもよい。また、キレート剤を、第2鉄イオン錯塩を形成する以上に過剰に用いてもよい。鉄錯体のなかでもアミノポリカルボン酸鉄錯体が好ましい。

#### 【0061】

漂白剤の添加量は、調製した処理液の濃度が0.01～1.0モル／リットル、好ましくは0.03～0.80モル／リットル、更に好ましくは0.05～0.70モル／リットル、更に好ましくは0.07～0.50モル／リットルとなるように定められる。

#### 【0062】

漂白剤、漂白定着剤あるいは定着液には、種々の公知の有機酸（例えばグリコール酸、琥珀酸、マレイン酸、マロン酸、クエン酸、スルホ琥珀酸など）、有機塩基（例えばイミダゾール、ジメチルイミダゾールなど）あるいは、2-ピコリン酸を始めとする特開平9-211819号公報に記載の一般式（A-a）で表される化合物やコージ酸を始めとする同公報に記載の一般式（B-b）で表される化合物を含有することが好ましい。これら化合物の添加量は、調製した処理液の濃度が1リットル当たり0.005～3.0モルであることが好ましく、さらに好ましくは0.05～1.5モルとなるように定められる。

#### 【0063】

つぎにカラー及び黒白処理用の定着剤（カラー用漂白定着剤の定着剤も含む）についてまとめて説明する。これら漂白定着剤又は定着剤に使用される化合物は、公知の定着薬品、即ちチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウムなどのチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウムなどのチオシアン酸塩、エチレンビスチオグリコール酸、3,6-ジチア-1,8-オクタンジオールなどのチオエーテル化合物およびチオ尿素類などの水溶性のハロゲン化銀溶解剤であり、これらを1種あるいは2種以上混合して使用することができる。また、特開昭55-155354号公報に記載された定着剤と多量の沃化カリウムの如きハ

ロゲン化物などの組み合わせからなる特殊な漂白定着液等も用いることができる。本発明においては、チオ硫酸塩特にチオ硫酸アンモニウム塩の使用が好ましい。顆粒型処理剤から調製した定着液及び漂白定着液中の定着薬品の濃度は、調合液 1 リットルあたり 0.3～3 モルが好ましく、更に好ましくは 0.5～2.0 モルの範囲である。

#### 【0064】

本発明に用いられる漂白定着剤及び定着剤の溶解時 pH 領域は、3～8 が好ましく、更には 4～8 が特に好ましい。pH がこれより低いと脱銀性は向上するが、液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進される。逆に pH がこれより高いと脱銀が遅れ、かつステインが発生し易くなる。本発明のシステムに使用できる顆粒剤から作られる漂白液の pH 領域は 8 以下であり、2～7 が好ましく、2～6 が特に好ましい。pH がこれより低いと液の劣化及びシアン色素のロイコ化が促進され、逆に pH がこれより高いと脱銀が遅れ、ステインが発生し易くなる。pH を調整するためには、必要に応じて前記した固体状の酸、及び前記した固体アルカリである水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム及び酸性又はアルカリ性緩衝剤等を添加することができる。

#### 【0065】

また、漂白定着剤には、その他各種の蛍光増白剤や消泡剤或いは界面活性剤、ポリビニルピロリドン等を含有させることができる。なお、蛍光増白剤は、前記したカラー現像剤に調製した現像液中の濃度が 0.02～1.0 モル／リットルになるように含ませることもできる。漂白定着剤や定着剤は、保恒剤として亜硫酸塩（例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、など）、重亜硫酸塩（例えば、重亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、など）、メタ重亜硫酸塩（例えば、メタ重亜硫酸カリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、メタ重亜硫酸アンモニウム、など）等の亜硫酸イオン放出化合物や、p-トルエンスルフィン酸、m-カルボキシベンゼンスルフィン酸などのアールスルフィン酸などを含有するのが好ましい。これらの化合物は亜硫酸イオンやスルフィン酸イオンに換算して約 0.02～1.0 モル／リットル含有させることが

好ましい。

#### 【0066】

保恒剤としては、上記のほか、アスコルビン酸やカルボニル重亜硫酸付加物、あるいはカルボニル化合物等を添加しても良い。

#### 【0067】

定着又は漂白定着を終了したのち水洗代替安定浴や画像安定化用安定浴が用いられることが多いが、これらの浴は、低濃度であって顆粒型の処理剤の効用は大きくないが、必要があれば顆粒化処理剤を製造することができる。安定浴処理剤には、特開昭62-288838号公報に記載のカルシウム、マグネシウムを低減させる方法を極めて有効に用いることができる。また、特開昭57-8542号公報に記載のイソチアゾロン化合物やサイアベンダゾール類、同61-120145号公報に記載の塩素化イソシアヌール酸ナトリウム等の塩素系殺菌剤、特開昭61-267761号公報に記載のベンゾトリアゾール、銅イオン、その他堀口博著「防菌防黴の化学」（1986年）三共出版、衛生技術会編、「微生物の滅菌、殺菌、防黴技術」（1982年）工業技術会、日本防菌防黴学会編「防菌防黴剤事典」（1986年）に記載の殺菌剤を用いることもできる。

#### 【0068】

また、残存するマゼンタカプラーを不活性化して色素の褪色やステインの生成を防止するホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ピルビンアルデヒドなどのアルセヒド類、米国特許第4,786,583号公報に記載のメチロール化合物やヘキサメヒレンテトラミン、特開平2-153348号公報に記載のヘキサヒドロトリアジン類、米国特許第4,921,779号公報に記載のホルムアルデヒド重亜硫酸付加物、欧州特許公開公報第504609号、同519190号などに記載のアゾリルメチルアミン類などを添加してもよい。更に、水切り剤として界面活性剤や、硬水軟化剤としてEDTAに代表されるキレート剤を用いることもできる。

#### 【0069】

以上で、本発明のシステムに用いられる処理剤の構成成分について説明を終わり、次に、本発明のシステムにおける処理剤を用いた処理工程について述べる。本発明が適用される現像処理は、カラー写真感光材料の場合は、カラー現像工程



、脱銀工程、水洗又は安定浴工程及び乾燥工程からなり、各工程間にはリンス工程、中間水洗工程、中和工程などの補助的な工程を挿入することもできる。脱銀工程は漂白定着液による一工程処理又は漂白工程と定着工程から成る二工程処理によって行われる。また、水洗工程に代わる水洗代替安定浴のほかに画像安定化を目的とする画像安定浴を水洗又は安定浴工程と乾燥工程の間に設けることもできる。黑白写真感光材料の場合は、現像工程、定着工程、水洗工程及び乾燥工程からなり、各工程間にはリンスを含む中間水洗工程、中和工程などの補助的な工程を挿入することもできる。本発明における処理方法は、迅速現像型、低補充型及び国際的に互換性のある標準型の処理方法のいずれでもよい。

#### 【0070】

カラー及び黑白現像工程は、感光材料を現像液に浸漬する浸浴処理工程であり、現像液は構成成分を溶解状態で含んだアルカリ性の連続相の液体である。現像槽には現像液が、補充槽には現像補充液がそれぞれ調製されて用いられる。

#### 【0071】

現像処理される感光材料がカラーネガやカラーリバーサルフィルムなどのカラー撮影材料の場合、その処理温度は一般的には、 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ であるが、迅速処理では、 $38 \sim 65^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $40 \sim 55^{\circ}\text{C}$ である。その現像処理時間は、一般的な処理では1～8分であるが、迅速処理では、15～195秒であり、好ましくは20～150秒で行う。補充量は、感光材料 $1\text{m}^2$ 当たり標準現像では600ミリリットルであるが、低補充の処理では、 $30 \sim 390$ ミリリットルであり、好ましくは $50 \sim 300$ ミリリットル、さらには $80 \sim 200$ ミリリットルで行うこともある。現像処理される感光材料がカラー印画紙などのカラープリント用材料の場合、その処理温度は一般的には、 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ であるが、迅速処理では、 $38 \sim 65^{\circ}\text{C}$ である。その現像処理時間は、一般的な処理では30秒～3分であるが、迅速処理では、5～45秒であり、好ましくは5～20秒で行う。補充量は、感光材料 $1\text{m}^2$ 当たり標準現像では161ミリリットルであるが、低補充の処理では、 $10 \sim 150$ ミリリットルであり、好ましくは $20 \sim 100$ ミリリットル、さらには $25 \sim 80$ ミリリットルで行うこともある。黑白撮影材料及びプリント材料の現像工程の温度や処理時間は、上記のカラー現像と

同じ範囲で行われる。

#### 【0072】

カラー現像処理では現像工程に続いて脱銀処理工程に入り、漂白液及び漂白定着液による処理がなされる。漂白時間は、通常10秒～6分30秒、好ましくは10秒～4分30秒、とくに好ましくは、15秒から2分である。本発明による漂白定着処理は処理時間5～240秒、好ましくは10～60秒である。処理温度は25～60℃、好ましくは30～50℃である。また、補充量は感光材料1m<sup>2</sup>当たり10～250ml、好ましくは10～100ml、特に好ましくは15～60mlである。黑白現像処理では現像工程に続いて定着液による処理がなされる。定着処理は処理時間5～240秒、好ましくは10～60秒である。処理温度は25～60℃、好ましくは30～50℃である。また、補充量は感光材料1m<sup>2</sup>当たり20～250ml、好ましくは30～100ml、特に好ましくは15～60mlである。

#### 【0073】

カラー写真感光材料では脱銀処理後に水洗又は安定浴処理を、また黑白写真感光材料では定着処理後、水洗処理をするのが一般的である。水洗工程での水洗水量は、感光材料の特性（例えばカプラー等使用素材による）や用途、水洗水温、水洗タンクの数（段数）、その他種々の条件によって広範囲に設定し得る。このうち、多段向流方式における水洗タンク数と水量の関係は、ジャーナル・オブ・ザ・ソサエティ・オブ・モーション・ピクチャー・アンド・テレビジョン・エンジニアズ（Journal of the Society of Motion Picture and Television Engineers）第64巻、p.248～253（1955年5月号）に記載の方法で、求めることができる。通常多段向流方式における段数は3～15が好ましく、特に3～10が好ましい。

#### 【0074】

多段向流方式によれば、水洗水量を大巾に減少でき、タンク内での水の滞留時間増加により、バクテリアが繁殖し、生成した浮遊物が感光材料に付着する等の問題が生じるので、その解決策として、前記したように防菌防黴剤を含有する安定浴が好ましい。

## 【0075】

水洗工程又は安定化工程の好ましい pH は 4～10 であり、更に好ましくは 5～8 である。温度は感光材料の用途・特性等で種々設定し得るが、一般には 20～50℃、好ましくは 25～45℃ である。水洗及び／又は安定化工程に続いて乾燥が行われる。画像膜への水分の持込み量を減じる観点から、水洗浴から出た後すぐにスクイズローラや布などで水を吸収することで乾燥を早めることも可能である。乾燥機側からの改善手段としては、当然のことではあるが、温度を高くすることや吹きつけノズルの形状を変更し乾燥風を強くすることなどで乾燥を早めることが可能である。更に、特開平3-157650号公報に記載されているように、乾燥風の感光材料への送風角度の調整や、排出風の除去方法によっても乾燥を早めることができる。

以上で本発明のシステムにおける顆粒型処理剤を用いる現像処理方法について説明したので、次にその現像処理を行う現像処理装置について説明する。

## 【0076】

本発明にかかわる現像処理方法は、自動現像機を用いて行われる。以下に本発明に好ましく用いられる自動現像機について記述する。本発明において、自動現像機の搬送の線速度が 5000mm/分以下であることが好ましい。より好ましくは 200～4500mm/分、特に好ましくは 500～3000mm/分である。本発明に関する処理液は、処理槽及び補充液槽で、液が空気と接触する面積（開口面積）はできるだけ小さい方が好ましい。例えば、開口面積（ $\text{cm}^2$ ）を槽中の液体槽（ $\text{cm}^3$ ）で割った値を開口率とすると、開口率は 0.01（ $\text{cm}^{-1}$ ）以下が好ましく、0.005 以下がより好ましく、特に 0.001 以下が最も好ましい。

## 【0077】

また、空気との接触する面積を小さくする為に、処理槽および補充槽では液面に浮かぶ固体または液体の空気非接触手段を設けることが好ましい。具体的には、プラスチック製などの浮きを液面に浮かべる方法や、処理液と混ざらず、また化学反応を起こさない液体で覆うことが好ましい。液体の例としては、流動パラフィン、液状飽和炭化水素などが好ましい。

## 【0078】

本発明においては、迅速に処理を行うために、各処理液間を感光材料が移動する際の空中時間、即ちクロスオーバー時間は短い程良く、好ましくは10秒以下、より好ましくは7秒以下、更に好ましくは5秒以下である。上記の様な短時間のクロスオーバーを達成するため、本発明はシネ型の自動現像機を用いるのが好ましく、特にリーダー搬送方式が好ましい。このような方式は、富士写真フイルム（株）製自動現像機F P - 5 6 0 B（商品名）に用いられている。リーダーや感光材料の搬送手段としては、特開昭60-191257号、同60-191258号、同60-191259号の各公報に記載のベルト搬送方式が好ましい。また、クロスオーバー時間を短縮し、かつ処理液の混入を防止するために、混入防止板を取り付けたクロスオーバーラックの構造が好ましい。

#### 【0079】

本発明に於ける各処理液には、処理液の蒸発分に相当する水を供給する、いわゆる蒸発補正を行うことが好ましい。特に、カラー現像液や漂白液あるいは漂白定着液において好ましい。このような水の補充を行う具体的方法としては、特に制限はないが、中でも特開平1-254959号や同1-254960号公報記載の漂白槽とは別のモニター水槽を設置し、モニター水槽内の水の蒸発量を求め、この水の蒸発量から漂白槽における水の蒸発量を算出し、この蒸発量に比例して漂白槽に水を補充する方法や液レベルセンサーやオーバーフローセンサーを用いた蒸発補正方法が好ましい。最も好ましい蒸発補正方法は、蒸発分に相当する水を予想して加えるもので、日本発明協会公開技報94-49925号1頁右欄26行目～同3頁左欄28行目に記載されているように自動現像機の運転時間、停止時間及び温調時間の情報に基づいて予め求められた係数により計算された加水量を添加するものである。

#### 【0080】

また、蒸発量を減少させる工夫も必要であり、開口面積を少なくしたり、排気ファンの風量を調節することが要求される。例えば、カラー現像液の好ましい開口率は前記した通りであるが、他の処理液においても同様に開口面積を低下させることが好ましい。蒸発量を減少させる手段として、特開平6-10171号記載の「処理槽の上部空間の湿度を80%RH以上に保持する」ことが特に好ましく、上

記公報の図1、2記載の蒸発防止ラック及びローラー自動洗浄機構を有することが特に好ましい。温調時の結露防止のために排気ファンが通常取付けられている。また、感光材料の乾燥条件も処理液の蒸発に影響する。乾燥方式としては、セラミック温風ヒーターを用いるのが好ましく、供給風量としては毎分4～20m<sup>3</sup>が好ましく、特に6～10m<sup>3</sup>が好ましい。セラミック温風ヒーターの加熱防止用サーモスタットは、伝熱によって動作させる方式が好ましく、取付け位置は、放熱フィンや伝熱部を通じて風下または風上に取りつけるのが好ましい。乾燥温度は、処理される感光材料の含水量によって調整することが好ましく、APSフォーマット及び35mm幅のフィルムでは45～55℃、ブローニーフィルムでは55～65℃が最適である。処理液の補充に際しては補充ポンプが用いられるが、ベローズ式の補充ポンプが好ましい。また、補充精度を向上させる方法としては、ポンプ停止時の逆流を防止するため、補充ノズルへの送液チューブの径を細くしておくことが有効である。

#### 【0081】

乾燥時間は5秒～2分が好ましく、特に5秒～60秒がより好ましい。以上、主として補充方式による連続処理について述べてきたが、本発明においては、現像工程及び後続工程も含めて一定量の処理液で補充を行わずに処理を行い、その後処理液の全量あるいは一部を新液に交換し再び処理を行う使い切り処理方式を用いることもできる。

#### 【0082】

本発明のシステムにおける顆粒型処理剤は、単一または複数のパート構成の顆粒型組成物として直接現像機に供給してもよく、処理剤を溶解して補充液を調製して補充槽に蓄えて補充管理を行いながら、補充する態様でもよい。

#### 【0083】

また、顆粒型処理剤入りのボトルをキャップを逆さにして現像機に装填してから、開栓して内容物（顆粒）を補充槽タンク内で投入して水で溶解する態様も好ましい。この溶解用水は水洗水補充タンクの水を用いることが好ましい。また、顆粒のまま直接処理槽に補充を行い、希釈率に見合った水を直接処理槽に補充しても良い。特に補充タンクを持たないコンパクトな現像機においてこの補充方式

は好ましい。

#### 【0084】

複数のパート構成の顆粒型処理剤についても同様に、現像機の補充槽上部に顆粒型の各パートを装填することにより、上記と同様に補充槽タンク内で自動的に水で溶解することができる。この水は水洗水補充タンクの水を用いることが好ましい。また各パート毎に顆粒のまま直接処理槽に補充を行い希釈率に見合った水を処理槽に直接補充しても良い。

#### 【0085】

また、感光材料に塗布された磁気記録層へのゴミの付着を軽減するには、特開平6-289559号公報に記載の安定液が好ましく使用できる。本発明に用いられる顆粒型処理剤にも、発明協会公開技報、公技番号94-4992の第3頁右欄15行～第4頁左欄32行に記載の処理仕様を好ましく適用できる。また、これに用いる現像機としては、上記公開技報の第3頁右欄の第22行～28行に記載のフィルムプロセサーが好ましい。

本発明の顆粒型処理剤を実用するに好ましい自動現像機、蒸発補正方式の具体例については、上記の公開技報の第5頁右欄11行から第7頁右欄最終行までに記載されている。

#### 【0086】

つぎに、本発明の写真処理システムに適用できる感光材料について説明する。本発明の写真処理システムに適用できる感光材料は、発明の目的と背景に関連して前記したように写真市場で汎用されている撮影用カラー写真感光材料、カラー印画紙、撮影用黒白感光材料及び黒白印画紙であり、この感光材料は支持体上に少なくとも1層の感光性層が設けられている。典型的な例としては、支持体上に、実質的に感色性は同じであるが感光度の異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から成る感光性層を少なくとも1つ有するハロゲン化銀写真感光材料である。

#### 【0087】

撮影用の多層ハロゲン化銀カラー写真感光材料においては、感光性層は青色光、緑色光、および赤色光の何れかに感色性を有する単位感光性層であり、一般に単位感光性層の配列が、支持体側から順に赤感色性層、緑感色性層、青感色性の

順に設置される。しかし、目的に応じて上記設置順が逆であっても、また同一感色性層中に異なる感光性層が挟まれたような設置順をもとり得る。上記のハロゲン化銀感光性層の間および最上層、最下層には非感光性層を設けてもよい。これらには、後述のカプラー、DIR化合物、混色防止剤等が含まれていてもよい。各単位感光性層を構成する複数のハロゲン化銀乳剤層は、独国特許第1,121,470号あるいは英国特許第923,045号に記載されているように高感度乳剤層、低感度乳剤層の2層を、支持体に向かって順次感光度が低くなる様に配列するのが好ましい。また、特開昭57-112751号、同62-200350号、同62-206541号、同62-206543号公報に記載されているように支持体より離れた側に低感度乳剤層、支持体に近い側に高感度乳剤層を設置してもよい。

#### 【0088】

具体例として支持体から最も遠い側から、低感度青感光性層（BL）／高感度青感光性層（BH）／高感度緑感光性層（GH）／低感度緑感光性層（GL）／高感度赤感光性層（RH）／低感度赤感光性層（RL）の順、またはBH／BL／GL／GH／RH／RLの順、またはBH／BL／GH／GL／RL／RHの順等に設置することができる。また特公昭55-34932号公報に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GH／RH／GL／RLの順に配列することもできる。また特開昭56-25738号、同62-63936号に記載されているように、支持体から最も遠い側から青感光性層／GL／RL／GH／RHの順に配列することもできる。

#### 【0089】

また特公昭49-15495号公報に記載されているように上層を最も感光度の高いハロゲン化銀乳剤層、中層をそれよりも低い感光度のハロゲン化銀乳剤層、下層を中層よりも更に感光度の低いハロゲン化銀乳剤層を配置し、支持体に向かって感光度が順次低められた感光度の異なる3層から構成される配列が挙げられる。このような感光度の異なる3層から構成される場合でも、特開昭59-202464号公報に記載されているように、同一感色性層中において支持体より離れた側から中感度乳剤層／高感度乳剤層／低感度乳剤層の順に配置されてもよい。その他、高感度乳剤層／低感度乳剤層／中感度乳剤層、あるいは低感度乳剤層／中感度乳剤層／高感度乳剤層の順に配置されていてもよい。また、4層以上の場合にも、上記

の如く配列を変えてよい。

#### 【0090】

色再現性を改良するために、米国特許第4,663,271号、同第4,705,744号、同第4,707,436号、特開昭62-160448号、同63-89850号公報の明細書に記載の、BL, GL, RLなどの主感光層と分光感度分布が異なる重層効果のドナー層 (CL) を主感光層に隣接もしくは近接して配置することが好ましい。

#### 【0091】

撮影用材料に用いられる好ましいハロゲン化銀は約30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀である。特に好ましいのは約2モル%から約10モル%までのヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。

#### 【0092】

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するもの、球状、板状のような変則的な結晶形を有するもの、双晶面などの結晶欠陥を有するもの、あるいはそれらの複合形でもよい。ハロゲン化銀の粒径は、それぞれの感光層に適した粒子が作られるので、広い範囲のものが用いられ、投影面積直径が0.1～0.2  $\mu\text{m}$ の微粒子でも1.0～10  $\mu\text{m}$ に至る大サイズ粒子でも用いられ、多分散乳剤でも単分散乳剤でもよい。

#### 【0093】

カラー感光材料には、非感光性微粒子ハロゲン化銀を使用することが好ましい。非感光性微粒子ハロゲン化銀とは、色素画像を得るための像様露光時においては感光せずに、その現像処理において実質的に現像されないハロゲン化銀微粒子であり、あらかじめカブラされていないほうが好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、臭化銀の含有率が0～100モル%であり、必要に応じて塩化銀および／または沃化銀を含有してもよい。好ましくは沃化銀を0.5～10モル%含有するものである。微粒子ハロゲン化銀は、平均粒径（投影面積の円相当直径の平均値）が0.01～0.5  $\mu\text{m}$ が好ましく、0.02～0.2  $\mu\text{m}$ がより好ましい。微粒子ハロゲン化銀は、通常の感光性ハロゲン化銀と同様の方法で調製できる。ハロゲン化銀粒子の表面は、光学的に増感される必要はなく、また分光増感も不要である。ただし、これを



塗布液に添加するのに先立ち、あらかじめトリアゾール系、アザインデン系、ベンゾチアゾリウム系、もしくはメルカプト系化合物または亜鉛化合物などの公知の安定剤を添加しておくことが好ましい。この微粒子ハロゲン化銀粒子含有層に、コロイド銀を含有させることができる。

#### 【0094】

本発明に用いるカラー感光材料の塗布銀量は、 $6.0\text{g/m}^2$ 以下が好ましく、 $4.5\text{g/m}^2$ 以下が最も好ましい。本発明に用いるカラー感光材料は、乳剤層を有する側の全親水性コロイド層の膜厚の総和が $28\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $23\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $18\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $16\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。また膜膨潤速度 $T_{1/2}$ は30秒以下が好ましく、20秒以下がより好ましい。 $T_{1/2}$ は、発色現像液で $30^\circ\text{C}$ 、3分15秒処理した時に到達する最大膨潤膜厚の90%を飽和膜厚としたとき、膜厚がその1/2に到達するまでの時間と定義する。膜厚は、 $25^\circ\text{C}$ 相対湿度55%調湿下（2日）で測定した膜厚を意味し、 $T_{1/2}$ は、エー・グリーン（A.Green）らのフォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photogr.Sci.Eng.）,19巻、2、124～129頁に記載の型のスエロメーター（膨潤計）を使用することにより測定できる。 $T_{1/2}$ は、バインダーとしてのゼラチンに硬膜剤を加えること、あるいは塗布後の経時条件を変えることによって調整することができる。また、膨潤率は150～400%が好ましい。膨潤率とは、さきに述べた条件下での最大膨潤膜厚から、式： $(\text{最大膨潤膜厚}-\text{膜厚})/\text{膜厚}$ により計算できる。

#### 【0095】

一方、プリント作製用に好ましく用いられる写真乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、十四面体、あるいは八面体のような規則的な結晶形の形状のもの、球状、板状などの変則的な晶壁をもつ形状のもの、あるいはこれらの複合型の形状のものを用いることができる。平板粒子の厚み方向に垂直な1組の平行な面を主面という。本発明では $\{111\}$ 面を主面とした平板粒子や $\{100\}$ 面を主面とした平板粒子を含む写真乳剤を用いることが好ましい。 $\{111\}$ 平板粒子形成に関しては、種々の晶相制御剤を用いる方法が開示されているが、たとえば、特開平2-32号公報に記載された化合物（化合物例1～42）

が好ましい。

#### 【0096】

高塩化銀粒子とは塩化銀含有量が80モル%以上の粒子をいうが、95モル%以上が塩化銀であることが好ましい。本発明の粒子はコア部とコア部を取り巻くシェル部よりなる、いわゆるコア／シェル構造をしていることが好ましい。コア部は90モル%以上が塩化銀であることが好ましい。コア部はさらに、ハロゲン組成の異なる二つ以上の部分からなってもよい。シェル部は全粒子体積の50%以下であることが好ましく、20%以下であることが特に好ましい。シェル部はヨウ塩化銀もしくは沃臭塩化銀であることが好ましい。シェル部は0.5～1.3モル%のヨードを含有することが好ましく、1～1.3モル%で含有することが特に好ましい。ヨウ化銀の全粒子中の含有量は5モル%以下が好ましく、1モル%以下が特に好ましい。臭化銀含有率もコア部よりもシェル部が高いことが好ましい。臭化銀含有率は20モル%以下が好ましく、5モル%以下が特に好ましい。

#### 【0097】

印画紙用感光材料に用いられるハロゲン化銀粒子は平均粒子サイズ（体積換算球相当直径）に特に制限はないが、好ましくは0.1～0.8 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは0.1～0.6 $\mu\text{m}$ である。平板粒子の円相当直径は好ましくは0.2～1.0 $\mu\text{m}$ である。ここでハロゲン化銀粒子の直径とは、電子顕微鏡写真における粒子投影面積に等しい面積の円の直径をいう。また、厚みは0.2 $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは0.15 $\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは0.12 $\mu\text{m}$ 以下である。ハロゲン化銀粒子の粒子サイズの分布は、多分散でも単分散でもよいが、単分散であることがより好ましい。特に全投影面積の50%以上を占める平板粒子の円相当直径の変動係数が20%以下が好ましい。理想的には0%である。

#### 【0098】

以下は、撮影用及びプリント作製のカラー感光材料の双方について記述する。本発明に使用できるハロゲン化銀写真乳剤は、例えばリサーチ・ディスクロージャー（以下、RDと略す）No.17643（1978年12月）、22～23頁、"I. 乳剤製造（Emulsion preparation and types）"、および同No.18716（1979年11月）、648頁、

同No.307105 (1989年11月), 863~865頁、およびグラフキデ著「写真の物理と化学」, ポールモンテル社刊 (P.Glaftides, Chimie et Physique Photographiques, Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」, フォーカルプレス社刊 (G.F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry, Focal Press, 1966)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」, フォーカルプレス社刊 (V. L. Zelikman, et al., Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができる。米国特許第3,574,628号、同第3,655,394号および英国特許第1,413,748号に記載された単分散乳剤も好ましい。

#### 【0099】

また、アスペクト比が約3以上であるような平板状粒子も本発明の処理システムが適用されうる感光材料に使用できる。平板状粒子は、ガトフ著、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング (Guttoff, Photographic Science and Engineering)、第14巻 248~257頁 (1970年) ; 米国特許第4,434,226号、同第4,414,310号、同第4,433,048号、同第4,439,520号および英国特許第2,112,157号公報に記載の方法により簡単に調製することができる。結晶構造は一樣なものでも、内部と外部とが異質なハロゲン組成からなるものでもよく、層状構造をなしていてもよい。エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよく、例えばロタン銀、酸化鉛などのハロゲン化銀以外の化合物と接合されていてもよい。また種々の結晶形の粒子の混合物を用いてもよい。

#### 【0100】

上記の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型でも表面と内部のいずれにも潜像を有する型のいずれでもよいが、ネガ型の乳剤であることが必要である。内部潜像型のうち、特開昭63-264740号公報に記載のコア/シェル型内部潜像型乳剤であってもよく、この調製方法は特開昭59-133542号公報に記載されている。この乳剤のシェルの厚みは現像処理等によって異なるが、3~40nmが好ましく、5~20nmが特に好ましい。

#### 【0101】

ハロゲン化銀乳剤は、通常、物理熟成、化学熟成および分光増感を行ったものを使用する。このような工程で使用される添加剤は R D No. 17643、同 No. 18716 および同 No. 307105 に記載されており、その該当箇所を後掲の表にまとめた。本発明に用いるカラー写真感光材料には、感光性ハロゲン化銀乳剤の粒子サイズ、粒子サイズ分布、ハロゲン組成、粒子の形状、感度の少なくとも 1 つの特性の異なる 2 種類以上の乳剤を、同一層中に混合して使用することができる。米国特許第 4, 082, 553 号公報に記載の粒子表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子、米国特許第 4, 626, 498 号、特開昭 59-214852 号公報に記載の粒子内部をかぶらせたハロゲン化銀粒子、コロイド銀を感光性ハロゲン化銀乳剤層および／または実質的に非感光性の親水性コロイド層に適用することが好ましい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀粒子とは、感光材料の未露光部および露光部を問わず、一様に（非像様に）現像が可能となるハロゲン化銀粒子のことをいい、その調製法は、米国特許第 4, 626, 498 号、特開昭 59-214852 号公報に記載されている。粒子内部がかぶらされたコア／シェル型ハロゲン化銀粒子の内部核を形成するハロゲン化銀は、ハロゲン組成が異なってもよい。粒子内部または表面をかぶらせたハロゲン化銀としては、塩化銀、塩臭化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀のいずれをも用いることができる。カラー感光材料に使用できる写真用添加剤も R D に記載されており、下記の表に関連する記載箇所を示した。

### 【 0 1 0 2 】

添加剤の種類	R D 17643	R D 18716	R D 307105
1. 化学増感剤	23 頁	648 頁右欄	866 頁
2. 感度上昇剤		648 頁右欄	
3. 分光増感剤、 強色増感剤	23～24 頁	648 頁右欄 ～649 頁右欄	866～868 頁
4. 増 白 剤	24 頁	647 頁右欄	868 頁
5. 光吸収剤、 フィルター 染料、紫外 線吸収剤	25～26 頁	649 頁右欄 ～650 頁左欄	873 頁

6. バインダー	26頁	651頁左欄	873～874頁
7. 可塑剤、 潤滑剤	27頁	650頁右欄	876頁
8. 塗布助剤、 表面活性剤	26～27頁	650頁右欄	875～876頁
9. スタチック 防止剤	27頁	650頁右欄	876～877頁
10. マット剤			878～879頁。

## 【0 1 0 3】

カラー感光材料には種々の色素形成カプラーを使用することができるが、以下のカプラーが特に好ましい。

イエローカプラー：欧州特許第502,424A号の式(I), (II)のいずれかで表わされるカプラー；欧州特許第513,496A号の式(1), (2)のいずれかで表わされるカプラー（特に18頁のY-28）；欧州特許第568,037A号の請求項1の式(I)で表わされるカプラー；米国特許第5,066,576号のカラム1の45～55行の一般式(I)で表わされるカプラー；特開平4-274425号の段落0008の一般式(I)で表わされるカプラー；欧州特許第498,381A1号の40頁の請求項1に記載のカプラー（特に18頁のD-35）；欧州特許第447,969A1号の4頁の式(Y)で表わされるカプラー（特にY-1(17頁), Y-54(41頁)）；米国特許第4,476,219号のカラム7の36～58行の式(II)～(IV)のいずれかで表わされるカプラー（特にII-17, 19(カラム17), II-24(カラム19)）。

## 【0 1 0 4】

マゼンタカプラー：特開平3-39737号(L-57(11頁右下), L-68(12頁右下), L-77(13頁右下)；欧州特許第456,257号のA-4 -63(134頁), A-4 -73, -75(139頁)；欧州特許第486,965号のM-4, -6(26頁), M-7(27頁)；欧州特許第571,959A号のM-45(19頁)；特開平5-204106号の(M-1)(6頁)；特開平4-362631号の段落0237のM-22。

シアンカプラー：特開平4-204843号のCX-1, 3, 4, 5, 11, 12, 14, 15(14～16頁)；特開平4-43345号のC-7, 10(35頁), 34, 35(37頁), (I-1), (I-17)(42～43頁)；特開平6-67385号の請求項1の一般式(Ia)または(Ib)のいずれかで表わされるカプラー。

## 【0 1 0 5】

ポリマーカプラー：特開平2-44345号のP-1, P-5(11頁)。発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許第4,366,237号、英国特許第2,125,570号、欧州特許第96,873B号、独国特許第3,234,533号公報に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカプラーは、欧州特許第456,257A1号の5頁に記載の式(CI), (CII), (CIII), (CIV)のいずれかで表わされるイエローカラードシアンカプラー（特に84頁のYC-86）、該公報に記載のイエローカラードマゼンタカプラーExM-7(202頁)、EX-1(249頁)、EX-7(251頁)、米国特許第4,833,069号に記載のマゼンタカラードシアンカプラーCC-9(カラム8)、CC-13(カラム10)、米国特許第4,837,136号の(2)(カラム8)、国際公開W092/11575の請求項1の式(A)で表わされる無色のマスキングカプラー（特に36～45頁の例示化合物）が好ましい。

#### 【0106】

写真性有用基を放出する化合物としては、例えば、欧州特許第378,236A1号の11頁に記載の式(I), (II), (III), (IV)のいずれかで表わされる現像抑制剤放出化合物、欧州特許第310,125A2号の5頁の式(I), (I')のいずれかで表わされる漂白促進剤放出化合物、米国特許第4,555,478号の請求項1に記載のLIG-Xで表わされるリガンド放出化合物、米国特許第4,749,641号のカラム3～8の化合物1～6記載のロイコ色素放出化合物、米国特許第4,774,181号の請求項1記載の蛍光色素放出化合物、米国特許第4,656,123号のカラム3の式(1)、(2)、(3)のいずれかで表わされる現像促進剤又はカブラセ剤放出化合物、米国特許第4,857,447号の請求項1の式(I)で表わされる離脱して初めて色素となる基を放出する化合物などを含有させることができる。

#### 【0107】

カプラー以外の添加剤としては、公知の油溶性有機化合物の分散媒、油溶性有機化合物の含浸用ラテックス、現像主薬酸化体スカベンジャー、ステイン防止剤、褪色防止剤、硬膜剤、現像抑制剤プレカーサー、安定剤、かぶり防止剤、化学増感剤、染料、色素の微結晶分散体、UV吸収剤などを含有させることができる。

#### 【0108】

本発明は、一般用もしくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用もしくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラー印画紙、カラーポジフィルムのような種

々のカラー感光材料の処理に適用することができる。また、特公平2-32615号、実公平3-39784号公報に記載されているレンズ付きフィルムユニットの処理への適用も同様に好適である。

#### 【0109】

本発明の処理システムが適用されうる感光材料に使用できる適当な支持体は、例えば、前述のR D.No.17643の28頁、同No.18716の647頁右欄～648頁左欄、および同No.307105の879頁に記載されている。

#### 【0110】

本発明の処理システムが適用されうるカラー感光材料は、乳剤層を有する側の反対側に、乾燥膜厚の総和が $2 \sim 20 \mu\text{m}$ の親水性コロイド層（バック層と称す）を設けることが好ましい。このバック層には、前述の光吸収剤、フィルター染料、紫外線吸収剤、スタチック防止剤、硬膜剤、バインダー、可塑剤、潤滑剤、塗布助剤、表面活性剤を含有させることが好ましい。このバック層の膨潤率は $150 \sim 500\%$ が好ましい。

#### 【0111】

本発明の処理システムが適用されうるカラー感光材料には、磁気記録層を有していることが多い。磁気記録層とは、磁性体粒子をバインダー中に分散した水性もしくは有機溶媒系塗布液を支持体上に塗設したものである。

#### 【0112】

カラープリント用のカラー印画紙などには、反射型支持体が用いられる。反射型支持体としては特に複数のポリエチレン層やポリエステル層でラミネートされ、このような耐水性樹脂層（ラミネート層）の少なくとも一層に酸化チタン等の白色顔料を含有する反射支持体が好ましい。

#### 【0113】

更に前記の耐水性樹脂層中には蛍光増白剤を含有するのが好ましい。また、蛍光増白剤は感光材料の親水性コロイド層中に分散してもよい。蛍光増白剤として、好ましくは、ベンゾオキサゾール系、クマリン系、ピラゾリン系が用いる事ができ、更に好ましくは、ベンゾオキサゾリルナフタレン系及びベンゾオキサゾリルスチルベン系の蛍光増白剤である。使用量は、特に限定されないが、好ましく

は  $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$  である。耐水性樹脂に混合する場合の混合比は、好ましくは樹脂に対して  $0.0005 \sim 3$  重量%であり、更に好ましくは  $0.001 \sim 0.5$  重量%である。反射型支持体としては、透過型支持体、または上記のような反射型支持体上に、白色顔料を含有する親水性コロイド層を塗設したものでもよい。また、反射型支持体は、鏡面反射性または第2種拡散反射性の金属表面をもつ支持体であってもよい。

#### 【0114】

撮影用のカラー感光材料には、セルローストリアセテート及びポリエステル支持体が用いられるが、その詳細については、公開技報、公技番号94-6023(発明協会;1994.3.15.)に記載されている。ポリエステルはジオールと芳香族ジカルボン酸を必須成分として形成され、芳香族ジカルボン酸として2,6-,1,5-,1,4-、及び2,7-ナフタレンジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ジオールとしてジエチレングリコール、トリエチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビスフェノールA、ビスフェノールが挙げられる。この重合ポリマーとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサンジメタノールテレフタレート等のホモポリマーを挙げることができる。特に好ましいのは2,6-ナフタレンジカルボン酸を50~100モル%含むポリエステルである。中でも特に好ましいのはポリエチレン 2,6-ナフタレートである。平均分子量の範囲は約5,000ないし200,000である。本発明のポリエステルのTgは50℃以上であり、さらに90℃以上が好ましい。このポリエステルには紫外線吸収剤を練り込んでも良い。又ライトパイピング防止のため、三菱化成製のDiaresin(商品名)、日本化薬製のKayaset(商品名)等ポリエステル用として市販されている染料または顔料を練り込むことにより目的を達成することが可能である。

#### 【0115】

本発明の処理システムが適用されうる感光材料は、支持体と感光材料構成層を接着させるために、下塗り層を施したのち、あるいは直接に表面処理することが好ましい。薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理、オゾ



ン酸化処理、などの表面活性化処理が挙げられる。表面処理の中でも好ましいのは、紫外線照射処理、火焰処理、コロナ処理、グロー処理である。

#### 【0116】

また本発明の処理システムが適用されうる感光材料においては、帯電防止剤が好ましく用いられる。それらの帯電防止剤としては、カルボン酸及びカルボン酸塩、スルホン酸塩を含む高分子、カチオン性高分子、イオン性界面活性剤化合物を挙げることができる。帯電防止剤として最も好ましいものは、酸化亜鉛、二酸化珪素、二酸化チタン、アルミナ、酸化インジウム、酸化マグネシウム、酸化バナジウムの中から選ばれた少くとも1種の体積抵抗率が $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下、より好ましくは $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下である粒子サイズ $0.001 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 結晶性の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物(Sb, P, B, In, S, Si, Cなど)の微粒子、更にはゾル状の金属酸化物あるいはこれらの複合酸化物の微粒子である。感光材料への含有量としては、 $5 \sim 500 \text{mg}/\text{m}^2$ が好ましく特に好ましくは $10 \sim 350 \text{mg}/\text{m}^2$ である。導電性の結晶性酸化物又はその複合酸化物とバインダーの量の比は $1/300 \sim 100/1$ が好ましく、より好ましくは $1/100 \sim 100/5$ である。

#### 【0117】

カラー感光材料には滑り性があることが好ましい。滑り剤含有層は感光層面、バック面ともに用いることが好ましい。好ましい滑り性としては動摩擦係数で0.25以下0.01以上である。この時の測定は直径5mmのステンレス球に対し、60cm/分で搬送した時の値を表す(25℃、60%RH)。この評価において相手材を感光層面に置き換えてもほぼ同レベルの値となる。使用可能な滑り剤としては、ポリオルガノシロキサン、高級脂肪酸アミド、高級脂肪酸金属塩、高級脂肪酸と高級アルコールのエステル等であり、ポリオルガノシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジエチルシロキサン、ポリスチリルメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン等を用いることができる。添加層としては乳剤層の最外層やバック層が好ましい。特にポリジメチルシロキサンや長鎖アルキル基を有するエステルが好ましい。

#### 【0118】

カラー感光材料にはマット剤が有ることが好ましい。マット剤としては乳剤面

、バック面とどちらでもよいが、乳剤側の最外層に添加するのが特に好ましい。マツト剤は処理液可溶性でも処理液不溶性でもよく、好ましくは両者を併用することである。例えばポリメチルメタクリレート、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸＝9/1又は5/5（モル比））、ポリスチレン粒子などが好ましい。粒径としては $0.8\sim 10\mu\text{m}$ が好ましく、その粒径分布も狭いほうが好ましく、平均粒径の $0.9\sim 1.1$ 倍の間に全粒子数の90%以上が含有されることが好ましい。又マツト性を高めるために $0.8\mu\text{m}$ 以下の微粒子を同時に添加することも好ましく例えばポリメチルメタクリレート（ $0.2\mu\text{m}$ ）、ポリ（メチルメタクリレート／メタクリル酸＝9/1（モル比）、 $0.3\mu\text{m}$ ）、ポリスチレン粒子（ $0.25\mu\text{m}$ ）、コロイダルシリカ（ $0.03\mu\text{m}$ ）が挙げられる。

#### 【0119】

以上、本発明の処理システムが適用されうるカラー感光材料について説明したが、本発明の処理システムが適用されうる撮影用及びプリント用などのポジ用黑白感光材料にも上記の撮影用及びプリント用カラー感光材料についての説明が発色に関連する部分を除いて実質的に当てはまる。

#### 【0120】

つぎに、本発明の写真処理システムによる現像処理によりプリントを作製するためのプリンターは、汎用のプリンターが用いられるが、通常のネガプリンターを用いたプリントシステムに使用される以外に、陰極線（CRT）を用いた走査露光方式にも適している。陰極線管露光装置は、レーザーを用いた装置に比べて、簡便でかつコンパクトであり、低コストになる。また、光軸や色の調整も容易である。画像露光に用いる陰極線管には、必要に応じてスペクトル領域に発光を示す各種発光体が用いられる。例えば赤色発光体、緑色発光体、青色発光体のいずれか1種、あるいは2種以上が混合されて用いられる。スペクトル領域は、上記の赤、緑、青に限定されず、黄色、橙色、紫色或いは赤外領域に発光する蛍光体も用いられる。特に、これらの発光体を混合して白色に発光する陰極線管がしばしば用いられる。

#### 【0121】

感光材料が異なる分光感度分布を有する複数の感光性層を持ち、陰極線管も複

数のスペクトル領域の発光を示す蛍光体を有する場合には、複数の色を一度に露光、即ち陰極線管に複数の色の画像信号を入力して管面から発光させてもよい。各色ごとの画像信号を順次入力して各色の発光を順次行わせ、その色以外の色をカットするフィルムを通して露光する方法（面順次露光）を採っても良く、一般には、面順次露光の方が、高解像度の陰極線管を用いることができるため、高画質化のためには好ましい。

#### 【0122】

本発明の処理システムが適用されうる感光材料は、ガスレーザー、発光ダイオード、半導体レーザー、半導体レーザーあるいは半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）等の単色高密度光を用いたデジタル走査露光方式に好ましく使用される。システムをコンパクトで、安価なものにするために半導体レーザー、半導体レーザーあるいは固体レーザーと非線形光学結晶を組合わせた第二高調波発生光源（SHG）を使用することが好ましい。特にコンパクトで、安価、更に寿命が長く安定性が高い装置を設計するためには半導体レーザーの使用が好ましく、露光光源の少なくとも一つは半導体レーザーを使用することが好ましい。

#### 【0123】

このような走査露光光源を使用する場合、本発明の処理システムが適用される感光材料の分光感度極大波長は、使用する走査露光用光源の波長により任意に設定することができる。半導体レーザーを励起光源に用いた固体レーザーあるいは半導体レーザーと非線形光学結晶を組合わけて得られるSHG光源では、レーザーの発振波長を半分にするので、青色光、緑色光が得られる。従って、感光材料の分光感度極大は通常、青、緑、赤の3つの波長領域に持たせることが可能である。このような走査露光における露光時間は、画素密度を400dpiとした場合の画素サイズを露光する時間として定義すると、好ましい露光時間としては $10^{-4}$ 秒以下、更に好ましくは $10^{-6}$ 秒以下である。本発明に係わる処理を行った感光材料の無許可の複写を防止する目的で、感光材料にマイクロドットのパターンの潜像を与えることもできる。この方法については特開平9-226227号公報に記載されている。

## 【0124】

本発明に適用できる好ましい走査露光方式については、前記の表に掲示した公報に詳しく記載されている。また本発明の処理システムが適用されうる感光材料を処理するには、特開平2-207250号公報の第26頁右下欄1行目～34頁右上欄9行目、及び特開平4-97355号公報の第5頁左上欄17行目～18頁右下欄20行目に記載の処理素材や処理方法が好ましく適用できる。

## 【0125】

## 【実施例】

以下に、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0126】

## 実施例 1

以下に述べるようにカラーペーパーを作製してこれに本発明による再生処理剤を使用しながら現像処理を行ない、本発明の方法及び処理剤の評価を行なった。

## (1) カラーペーパーの作製

紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成層を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料(101)を作製した。

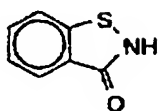
## 【0127】

各層のゼラチン硬化剤としては、1-オキシ-3, 5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩(HA-1)を用いた。また、各層に(Ab-1)、(Ab-2)、(Ab-3)および(Ab-4)をそれぞれ全量が15.0mg/m<sup>2</sup>、60.0mg/m<sup>2</sup>、5.0mg/m<sup>2</sup>および10.0mg/m<sup>2</sup>となるように添加した。

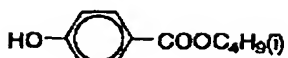
## 【0128】

## 【化1】

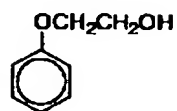
(Ab-1)防腐剤



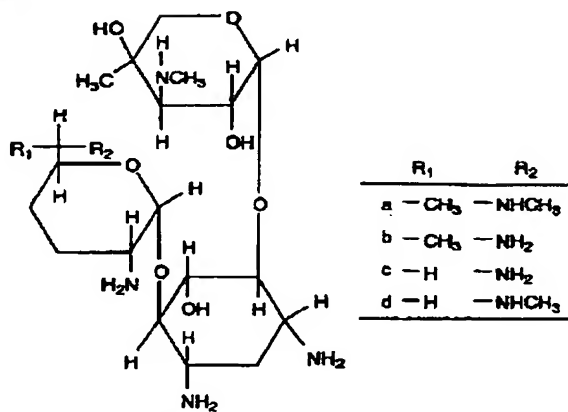
(Ab-2)防腐剤



(Ab-3)防腐剤

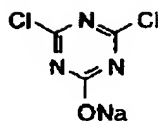


(Ab-4)防腐剤



a, b, c, dの1:1:1:1混合物

(HA-1)



(HA-2)



## 【0129】

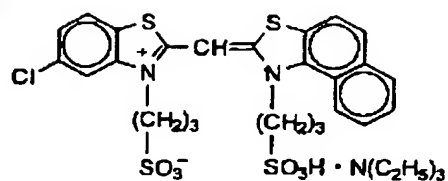
各感光性乳剤層の塩臭化銀乳剤には以下の分光増感色素をそれぞれ用いた。

青感性乳剤層

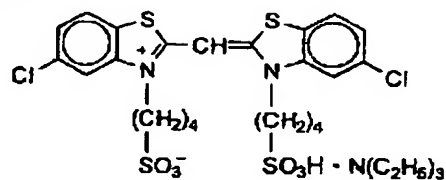
## 【0130】

## 【化 2】

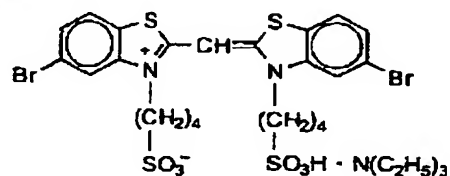
(増感色素A)



(増感色素B)



(増感色素C)



## 【0131】

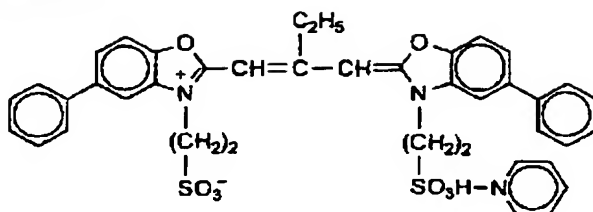
(増感色素A、BおよびCをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ $1.4 \times 10^{-4}$ モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ $1.7 \times 10^{-4}$ モル添加した。)

緑感性乳剤層

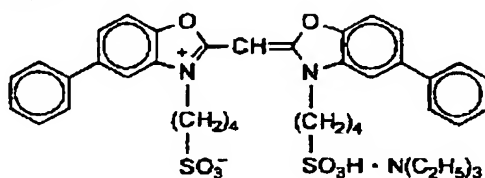
## 【0132】

## 【化 3】

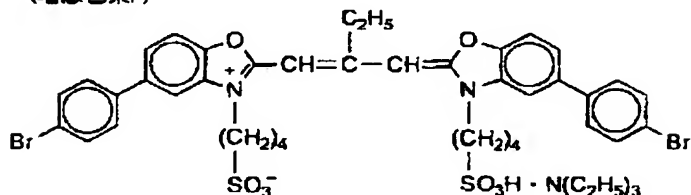
(増感色素D)



(増感色素E)



(増感色素F)



## 【0133】

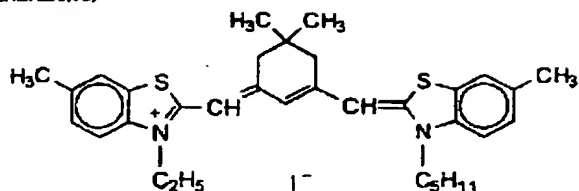
(増感色素Dをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては $3.0 \times 10^{-3}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $3.6 \times 10^{-4}$ 、また、増感色素Eをハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対しては $4.0 \times 10^{-6}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $7.0 \times 10^{-5}$ モル、また、増感色素Fをハロゲン化銀1モル当り大サイズ乳剤に対しては $2.0 \times 10^{-2}$ モル、小サイズ乳剤に対しては $2.8 \times 10^{-4}$ モル添加した。)

赤感性乳剤層

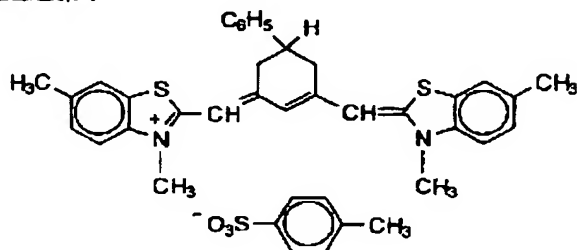
## 【0134】

## 【化4】

(増感色素G)



(増感色素H)



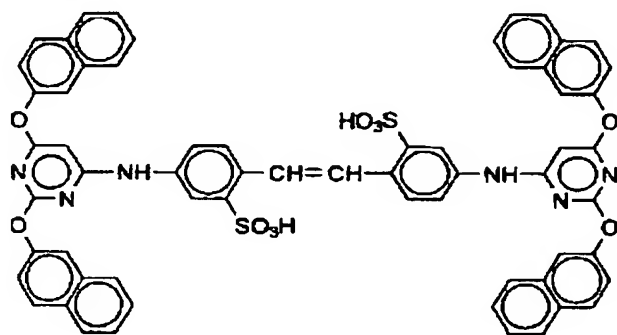
## 【0135】

(増感色素GおよびHを、ハロゲン化銀1モル当り、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ  $6.0 \times 10^{-5}$  モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ  $9.0 \times 10^{-5}$  モル添加した。さらに、以下の化合物Iを赤感性乳剤層にハロゲン化銀1モル当り  $2.5 \times 10^{-3}$  モル添加した。)

## 【0136】

## 【化5】

(化合物I)



## 【0137】

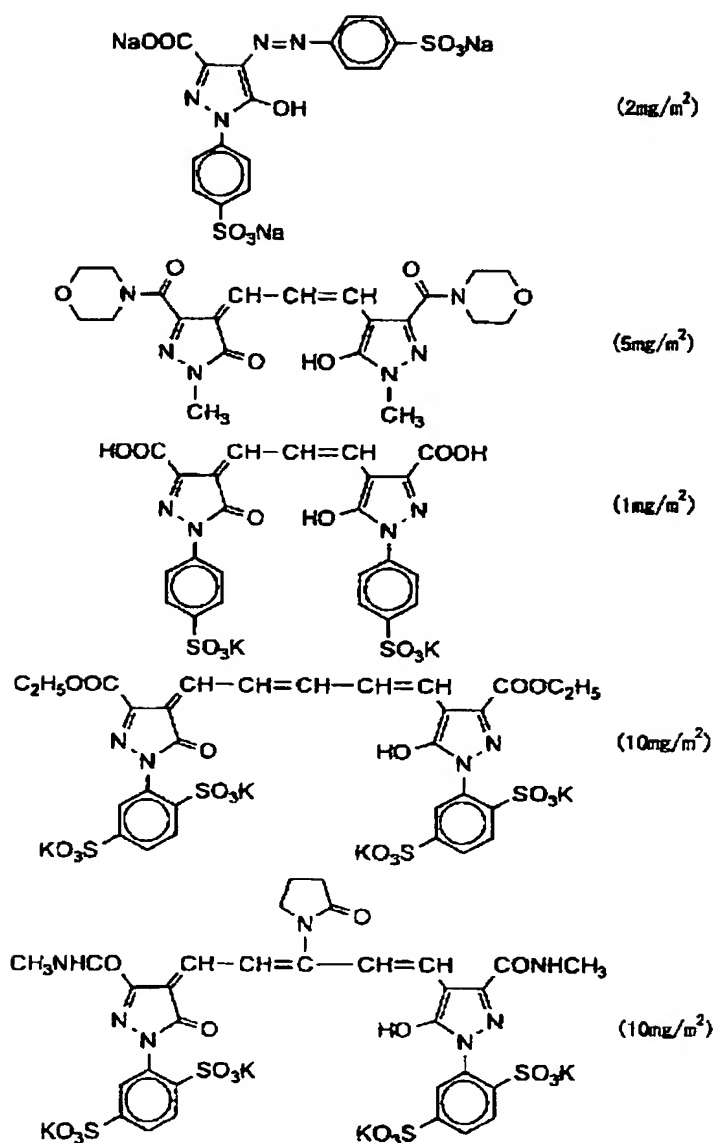
また、青感性乳剤層、緑感性乳剤層および赤感性乳剤層に対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モル当り  $3.3 \times 10^{-4}$  モル、 $1.0 \times 10^{-3}$  モルおよび  $5.9 \times 10^{-4}$  モル



ル添加した。さらに、第二層、第四層、第六層および第七層にも、それぞれ  $0.2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.2 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.6 \text{ mg/m}^2$ 、 $0.1 \text{ mg/m}^2$  となるように添加した。また、青感性乳剤層および緑感性乳剤層に対し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを、それぞれハロゲン化銀 1 モル当り、 $1 \times 10^{-4}$ 、 $2 \times 10^{-2}$  モル添加した。また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体（重量比 1 : 1、平均分子量 200000 ~ 400000）を  $0.05 \text{ g/m}^2$  添加した。また、第二層、第四層および第六層にカテコール-3, 5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ  $6 \text{ mg/m}^2$ 、 $6 \text{ mg/m}^2$ 、 $18 \text{ mg/m}^2$ 、 $18 \text{ mg/m}^2$  となるように添加した。また、イラジエーション防止のために、乳剤層に以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【0138】

## 【化6】



## 【0139】

(層構成)

以下に、各層の構成を示す。数字は塗布量 ( $\text{g}/\text{m}^2$ ) を表す。ハロゲン化銀乳剤は、銀換算塗布量を表す。

支持体

ポリエチレン樹脂ラミネート紙〔第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 ( $\text{TiO}_2$ ; 含有率16質量%、 $\text{ZnO}$ ; 含有率4質量%)と蛍光増白剤(4,4'-ビス(ベンゾオキサゾリル)スチルベンと4,4'-ビス(5-メチルベンゾオ

キサゾリル) スチルベンの 8/2 混合物: 含有率 0.05 質量%)、青味染料 (群青) を含む]

#### 第一層 (青感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤 (立方体、平均粒子サイズ  $0.72 \mu\text{m}$  の大サイズ乳剤 A と  $0.60 \mu\text{m}$  の小サイズ乳剤 A との 3:7 混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ 0.08 と 0.10。各サイズ乳剤とも臭化銀 0.3 モル%を、塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた) 0.25

ゼラチン	1.35
イエローカプラー (E x Y-1)	0.41
イエローカプラー (E x Y-2)	0.21
色像安定剤 (C p d-1)	0.08
色像安定剤 (C p d-2)	0.04
色像安定剤 (C p d-3)	0.08
色像安定剤 (C p d-8)	0.04
溶媒 (S o l v-1)	0.23

#### 【0140】

#### 第二層 (混色防止層)

ゼラチン	1.00
混色防止剤 (C p d-4)	0.05
混色防止剤 (C p d-5)	0.07
色像安定剤 (C p d-6)	0.007
色像安定剤 (C p d-7)	0.14
色像安定剤 (C p d-13)	0.006
色像安定剤 (C p d-21)	0.01
溶媒 (S o l v-1)	0.06
溶媒 (S o l v-2)	0.22

#### 【0141】

#### 第三層 (緑感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤 B (立方体、平均粒子サイズ  $0.45 \mu\text{m}$  の大サイズ乳剤 B と 0

・ 35  $\mu$ m の小サイズ乳剤 B との 1 : 3 混合物 (銀モル比)。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ 0.10 と 0.08。各サイズ乳剤とも臭化銀 0.4 モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた) 0.12

ゼラチン	1.20
マゼンタカップラー (E x M-1)	0.13
紫外線吸収剤 (U V-1)	0.05
紫外線吸収剤 (U V-2)	0.02
紫外線吸収剤 (U V-3)	0.02
紫外線吸収剤 (U V-4)	0.03
色像安定剤 (C p d-2)	0.01
色像安定剤 (C p d-4)	0.002
色像安定剤 (C p d-7)	0.08
色像安定剤 (C p d-8)	0.01
色像安定剤 (C p d-9)	0.03
色像安定剤 (C p d-10)	0.01
色換安定剤 (C p d-11)	0.0001
色像安定剤 (C p d-13)	0.004
溶媒 (S o l v-3)	0.10
溶媒 (S o l v-4)	0.19
溶媒 (S o l v-5)	0.17

#### 【0142】

#### 第四層 (混色防止層)

ゼラチン	0.71
混色防止剤 (C p d-4)	0.04
混色防止剤 (C p d-5)	0.05
色像安定剤 (C p d-6)	0.005
色像安定剤 (C p d-7)	0.10
色像安定剤 (C p d-13)	0.004
色像安定剤 (C p d-21)	0.01

溶媒 (S o l v - 1)	0 . 0 4
------------------	---------

溶媒 (S o l v - 2)	0 . 1 6
------------------	---------

## 【 0 1 4 3 】

## 第五層 (赤感性乳剤層)

塩臭化銀乳剤 C (立方体、平均粒子サイズ 0 . 5 0  $\mu$  m の大サイズ乳剤 C と 0 . 4 1  $\mu$  m の小サイズ乳剤 C との 1 : 4 混合物 (銀モル比) 。粒子サイズ分布の変動係数はそれぞれ 0 . 0 9 と 0 . 1 1 。各サイズ乳剤とも臭化銀 0 . 8 モル% を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた) 0 . 1 6

ゼラチン	1 . 0 0
------	---------

シアンカプラー (E x C - 1)	0 . 0 5
---------------------	---------

シアンカプラー (E x C - 2)	0 . 1 8
---------------------	---------

シアンカプラー (E x C - 3)	0 . 0 2 4
---------------------	-----------

紫外線吸収剤 (U V - 1)	0 . 0 4
------------------	---------

紫外線吸収剤 (U V - 3)	0 . 0 1
------------------	---------

紫外線吸収剤 (U V - 4)	0 . 0 1
------------------	---------

色像安定剤 (C p d - 1)	0 . 2 3
-------------------	---------

色像安定剤 (C p d - 9)	0 . 0 1
-------------------	---------

色像安定剤 (C p d - 1 2)	0 . 0 1
---------------------	---------

色像安定剤 (C p d - 1 3)	0 . 0 1
---------------------	---------

溶媒 (S o l v - 6)	0 . 2 3
------------------	---------

## 【 0 1 4 4 】

## 第六層 (紫外線吸収層)

ゼラチン	0 . 4 6
------	---------

紫外線吸収剤 (U V - 1)	0 . 1 4
------------------	---------

紫外線吸収剤 (U V - 2)	0 . 0 5
------------------	---------

紫外線吸収剤 (U V - 3)	0 . 0 5
------------------	---------

紫外線吸収剤 (U V - 4)	0 . 0 4
------------------	---------

紫外線吸収剤 (U V - 5)	0 . 0 3
------------------	---------

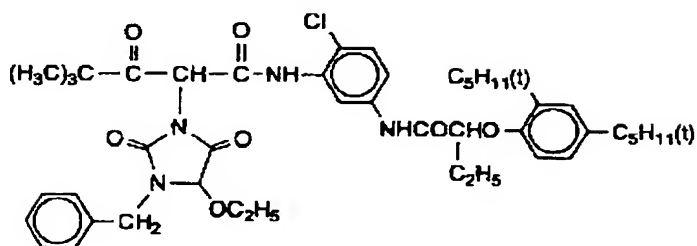
紫外線吸収剤 (U V - 6)	0 . 0 4
------------------	---------

溶媒 (Solvent)	0.18
第七層 (保護層)	
ゼラチン	1.00
ポリビニルアルコールのアクリル変性共重合体 (変性度 17%)	0.04
流動パラフィン	0.02
界面活性剤 (Compound 14)	0.01
界面活性剤 (Compound 15)	0.01

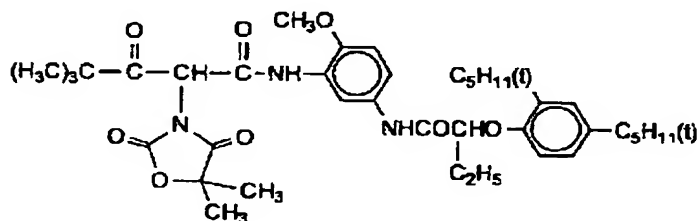
【0145】

【化7】

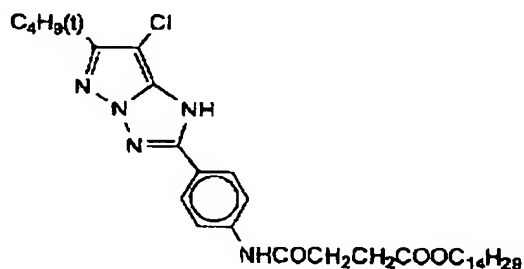
(ExY-1) イエローカブラー



(ExY-2) イエローカブラー



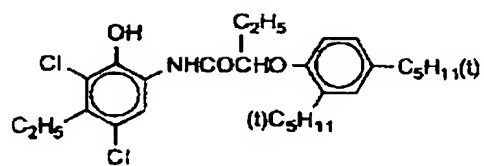
(ExM-1) マゼンタカブラー



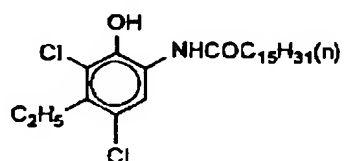
【0146】

【化8】

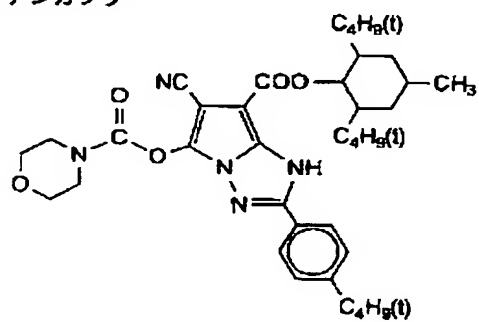
(ExC-1) シアンカブラー



(ExC-2) シアンカブラー



(ExC-3) シアンカブラー

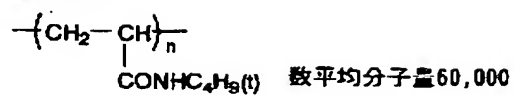


**【 0 1 4 7 】**

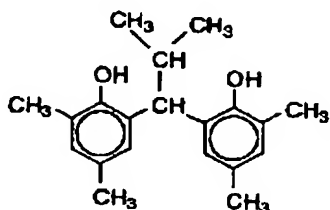


## 【化 9】

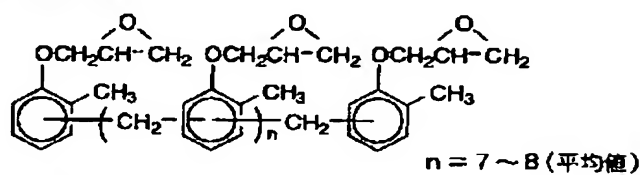
(Cpd-1)色像安定剤



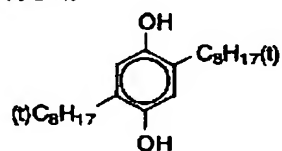
(Cpd-2)色像安定剤



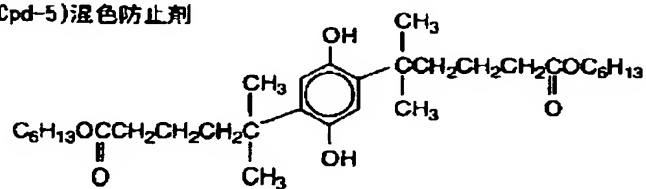
(Cpd-3)色像安定剤



(Cpd-4)混色防止剤



(Cpd-5)混色防止剤

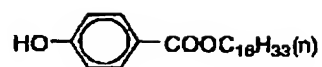


【0148】

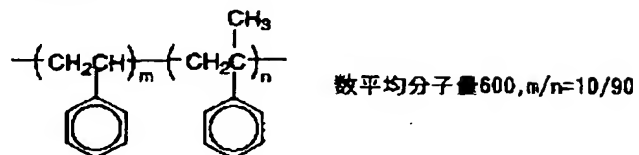


## 【化 10】

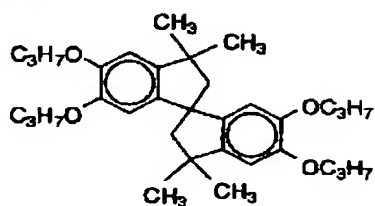
(Cpd-6) 混色防止剤



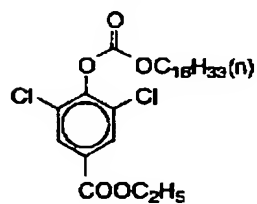
(Cpd-7) 安定剤



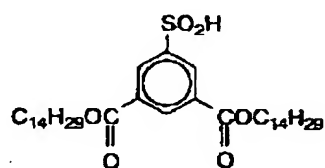
(Cpd-8) 色像安定剤



(Cpd-9) 色像安定剤



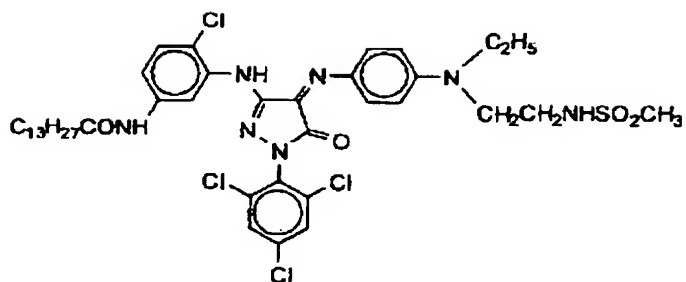
(Cpd-10) 色像安定剤



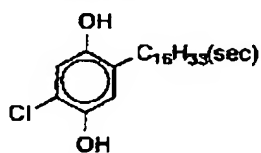
## 【0149】

## 【化 11】

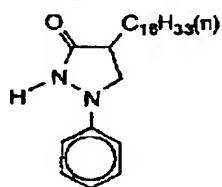
(Cpd-11)



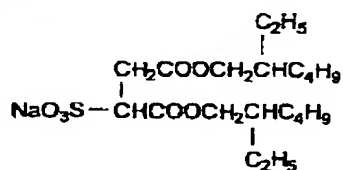
(Cpd-12) 色像安定剤



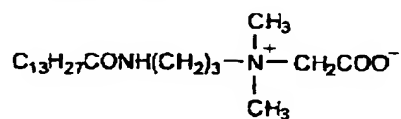
(Cpd-13) 色像安定剤



(Cpd-14) 界面活性剤



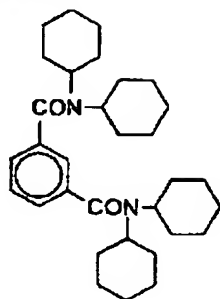
(Cpd-15) 界面活性剤



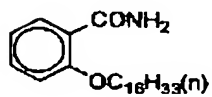
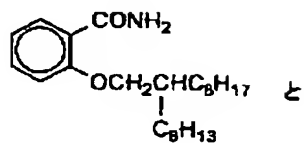
## 【0150】

## 【化 12】

(Cpd-16)

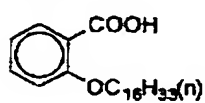


(Cpd-17)

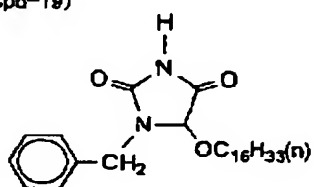


の 1 : 1 混合物

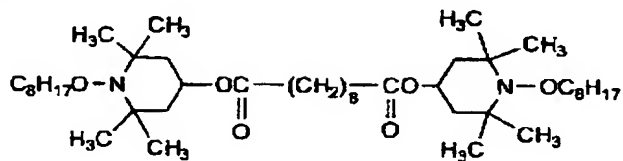
(Cpd-18)



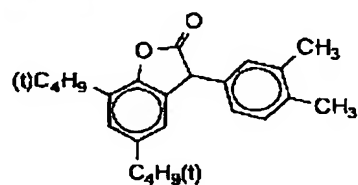
(Cpd-19)



(Cpd-20)



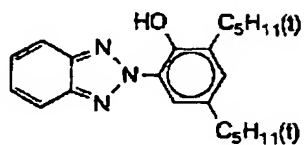
(Cpd-21) 色像安定剤



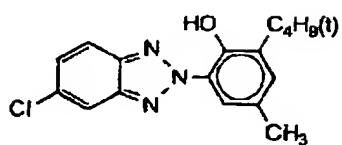
## 【0151】

## 【化 13】

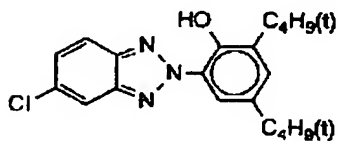
(UV-1) 紫外線吸収剤



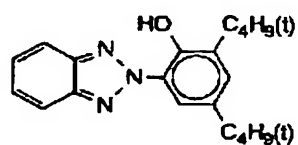
(UV-2) 紫外線吸収剤



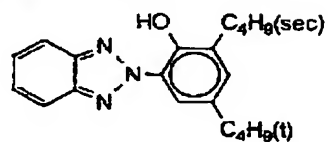
(UV-3) 紫外線吸収剤



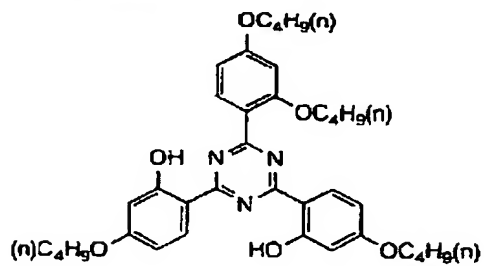
(UV-4) 紫外線吸収剤



(UV-5) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



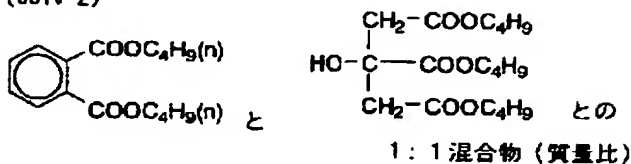
## 【 0 1 5 2 】

## 【化 1 4】

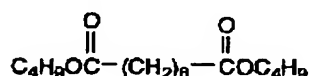
(Sol v-1)



(Sol v-2)



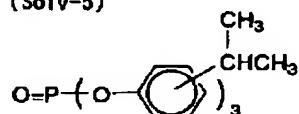
(Sol v-3)



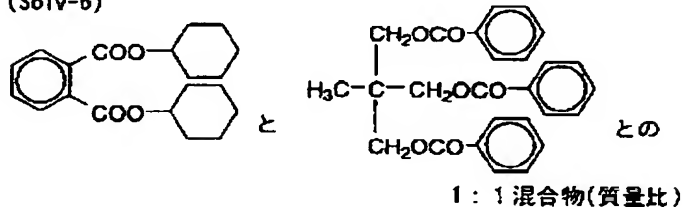
(Sol v-4)



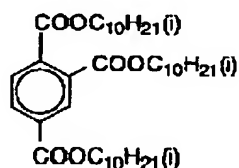
(Sol v-5)



(Sol v-6)



(Sol v-7)



## 【0 1 5 3】

## (2) 処理

&lt;カラーペーパーへの露光及び処理条件&gt;

市販のカラーネガフィルムであるフジカラー SUPERIA 400 (富士写真フイルム (株) 製、商品名) で、屋外晴天のもとで人物を中景に撮影し、処理機として富士写真フイルム (株) 製自動現像機 FP-363SC、カラーネガフィルム処理処方 CN-16S とその処理剤 (いずれも富士写真フイルム (株) 製、商品名) を用いて現像処理を行った。

富士写真フイルム (株) 製ミニラボプリンタープロセッサー フロンティア 3

4 0 E（商品名）を用いて、現像処理されたカラーネガフィルムの画像情報を読み取り、レーザー露光ユニットで試料（1 0 1）に露光を施し、以下に示す処理工程及び処理液でランニング処理（現像液の累積補充量が、そのタンク容量の 4 倍になるまで）を行った。

なお、フロンティア 3 4 0 E は、下記処理工程で処理できるようタンクとラックを改造し、顆粒補充剤を直接処理タンクに添加する升型フィーダー方式の補充装置を増設し、水を処理タンクに直接添加する補充装置を増設する改造を行った。この改造現像機を用いて固形補充剤と水の補給によって処理を行なった。

なお、カラー現像の補充剤は特開 2 0 0 1 - 1 8 3 7 7 9 号の実施例 - 1 の造粒物 8 と造粒物 7 との混合物（質量で 4 : 1）を使用し、漂白定着の補充剤は後述の調製方法（調整 A ~ D）で調製した固形剤（表 1 では再生剤と記す）と非再生の新補充剤とを表 1 記載の比率で混合して得た再生補充剤を用いた。また、各処理工程からの廃液はすべて 1 個の廃液貯留タンクに集められ、この混合廃液を後述する調製方法（調整 A ~ D）の廃液再利用に使用した。

#### 【 0 1 5 4 】

##### < 処理工程 >

工程	温 度	時 間	補充量*	
			(顆粒剤)	水
カラー現像	4 5 ℃	2 5 秒	4 g	4 0 m L
漂白定着	4 0 ℃	2 5 秒	表 1 に記載	2 8 m L
リンス 1 **	4 0 ℃	7 秒	—	
リンス 2 **	4 0 ℃	4 秒	—	
リンス 3 **	4 0 ℃	4 秒	—	
リンス 4 **	4 0 ℃	7 秒		2 4 0 m L
乾 燥	8 0 ℃	3 0 秒		

\* 補充量は感光材料 1 m<sup>2</sup>あたりの量で表わす。

\*\* リンス過程はリンス 4 から 1 への 4 タンク向流方式とした。

\*\*\* 廃液は、各工程からのオーバーフロー液を一つのタンクにまとめて貯留した。

## 【0155】

各処理液の組成は以下の通りである。

## 〔カラー現像液〕

水	800 mL
ジメチルポリシロキサン系界面活性剤	0.1 g
(シリコーンKF351A、信越化学工業(株)製、商品名)	
m-カルボキシメチルベンゼンスルフィン酸	5.0 g
エチレンジアミン四酢酸塩	4.0 g
塩化カリウム	10.0 g
臭化カリウム	0.04 g
亜硫酸ナトリウム	0.1 g
蛍光増白剤 Hakkol FWA-SF (昭和化学(株)製、商品名)	4.0 g
p-トルエンスルホン酸ナトリウム	20.0 g
炭酸カリウム	27.0 g
ジナトリウム-N,N-ビス(スルホナートエチル)	
ヒドロキシルアミン	5.0 g
N-エチル-N-( $\beta$ -メタンスルホンアミドエチル)-	
3-メチル-4-アミノアニリン・3/2硫酸・1水塩	7.0 g
水を加えて	1000 mL
pH (25℃/水酸化カリウム及び硫酸にて調整)	10.25

## 【0156】

## 〔漂白定着液〕

水	600 mL
チオ硫酸アンモニウム (750 g/リットル)	110 mL
亜硫酸アンモニウム	40.0 g
エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム	46.0 g
エチレンジアミン四酢酸	5.0 g
コハク酸	20.0 g
水を加えて	1000 mL

pH (25℃/硝酸及びアンモニア水にて調整) 5.50

【0157】

〔リンス液〕

塩素化イソシアヌール酸ナトリウム 0.02 g

脱イオン水 (導電率  $5 \mu\text{S}/\text{cm}$  以下) 1000 mL

pH 6.5

【0158】

(3) 漂白定着液の補充剤の調製方法

＜調製A＞

前記したようにカラー現像、漂白定着及びリンスからの排出されて貯留された混合廃液が230 mL溜まった時点 (感光材料  $1 \text{ m}^2$  の処理分に相当) で、EYELA社製の薄膜式フラッシュエバポレーターF-70 (商品名、販売; (株)池田理化) を用い、真空度30~40 hPa、温度80℃の条件で廃液を固化し、その後、固化物を粉碎したのちに造粒機CF-1000 (フロイント産業 (株) 製) を用いて顆粒化した。顆粒は約10 g採取した。この顆粒を顆粒Aと呼ぶ。顆粒Aと特開2001-183779号の実施例-2の造粒物7 (顆粒漂白定着剤、表1には単に造粒物と記す) とを表1記載の比率 (質量比) で混合して、感光材料  $1 \text{ m}^2$  の漂白定着液の補充剤とした。

＜調製B＞

フラッシュエバポレーターの温度を100℃として乾燥固化し、得られた顆粒を顆粒Bと呼ぶ。顆粒Aの代わりに顆粒Bを用いる以外は、調製Aと同じ方法で漂白定着補充剤を調製した。

＜調製C＞

フラッシュエバポレーターの温度を120℃として乾燥固化し、得られた顆粒を顆粒Cと呼ぶ。顆粒Aの代わりに顆粒Cを用いる以外は、調製Aと同じ方法で漂白定着補充剤を調製した。

＜調製D＞

比較補充剤として、特開平10-288829号の図1記載の処理液回収装置を用いて廃液を粉末化した (電解装置を用いて、廃液から銀を除去してから粉末



化した)。粉末は約 1 0 g 採取した。これを粉末Dとする。上述と同様、この粉末と該造粒物とを混合して、感光材料 1 m<sup>2</sup>の漂白定着液の補充剤とした。

【0 1 5 9】

(4) 脱銀性の評価

脱銀性の評価は、残存銀量によって行なった。処理済みカラーペーパーの最大露光部 (1 0 CMS) の残存銀量を蛍光 X 線解析装置によって測定した。

【0 1 6 0】

(5) 感光材料汚れの評価

ランニング処理終了後、L サイズ (8 9 mm×1 2 7 mm)、2 L サイズ (1 2 7 mm×1 7 8 mm)、四切サイズ (2 0 3 mm×2 5 4 mm) の各サイズにカットされた試料 (1 0 1) に露光を与えずに処理を行った。処理は、L サイズ、2 L サイズ及び四切各 1 枚を 1 セットにして 2 0 セットの処理を行い、計 6 0 枚の得られた試料の白地を下記基準で目視評価した。

○……感光材料汚れの発生なし

△……感光材料汚れが、6 0 枚中 1 ～ 5 箇所発生している。

×……感光材料汚れが、6 0 枚中 6 ～ 1 0 箇所発生している。

××… 感光材料汚れが、6 0 枚中 1 1 箇所以上発生している。

結果を下記表 1 に示す。

【0 1 6 1】

【表 1】

表 1

実験	補充剤 調液方法	回収粉末顆粒化物と造粒物 の混合量 (CLP 1m <sup>2</sup> 当り)	廃液 の再 利用 率 (%)	残存銀 量 ( $\mu$ g/cm <sup>2</sup> )	感光 材汚 れ	備 考
1	調製 A	顆粒 A 10 g + 造粒物 0.7 g	100	4.6	△	本発明
2	//	顆粒 A 9 g + 造粒物 1.4 g	90	2.1	○	本発明
3	//	顆粒 A 8 g + 造粒物 2.1 g	80	1.9	○	本発明
4	調製 B	顆粒 B 10 g + 造粒物 0.7 g	100	5.3	△	本発明
5	//	顆粒 B 9 g + 造粒物 1.4 g	70	2.4	△	本発明
6	//	顆粒 B 8 g + 造粒物 2.1 g	80	2.2	△	本発明
7	調製 C	顆粒 C 10 g + 造粒物 0.7 g	100	6.7	△	本発明
8	//	顆粒 C 9 g + 造粒物 1.4 g	90	3.3	△	本発明
9	//	顆粒 C 8 g + 造粒物 2.1 g	80	3.0	△	本発明
10	調製 D	顆粒 D 10 g + 造粒物 0.7 g	100	7.3	×	比較例
11	//	顆粒 D 9 g + 造粒物 1.4 g	90	5.4	×	比較例
12	//	顆粒 D 8 g + 造粒物 2.1 g	80	5.2	×	比較例

## 【0162】

## (6) 結果

表 1 から明らかなように、電解除銀を行った比較実験例 10～12 は、脱銀性能が優れず、感光材料汚れが多量に発生した。電解除銀を行わないで薄膜式フラッシュエバポレーターで乾燥・固化した粉末を顆粒化して非再生造粒物と混合して得た本発明の再生剤の例は、いずれも上記比較例より明らかに優れているが、その中では、廃液の利用率为 100% とした実験 1, 4, 7 が他の本発明例よりも残存銀量が多く、感光材料汚れの点でも劣る。また、乾燥温度が 100℃ 以上の実験 4～9 は、若干の感光材料汚れが生じた。これらに対し、電解除銀を行わず 80℃ 以下の蒸発温度で乾燥させた廃液の利用率为 90% 及び 80% とした実験例 2 及び 3 は、本発明例の中でもとくに脱銀性、感光材料汚れのいずれも優れた結果が得られた。

## 【0163】

## 実施例 2

実施例 1 の本発明例 3 において、廃液を固化する際、蒸発する水を回収し、漂

白定着及びリンスの補充水に再利用したこと以外は同様にして試験したところ、実施例 1 の本発明例 3 と同様の性能が得られた。これによって、廃液量を更に低減できることがわかった。

#### 【0164】

#### 【発明の効果】

廃液から除銀処理などの蓄積成分の除去を行わずにその全量を乾燥固化して顆粒として写真処理廃液を再利用する本発明の方法では、現像・廃液再生装置の小型化と低コスト化を簡易に実現でき、実質的に廃液が発生しないという優れた効果を奏することができる。また、本発明により再生された処理組剤（固形処理剤）は、脱銀性が充分で感光材料汚れも発生しないという優れた効果を奏することができる。

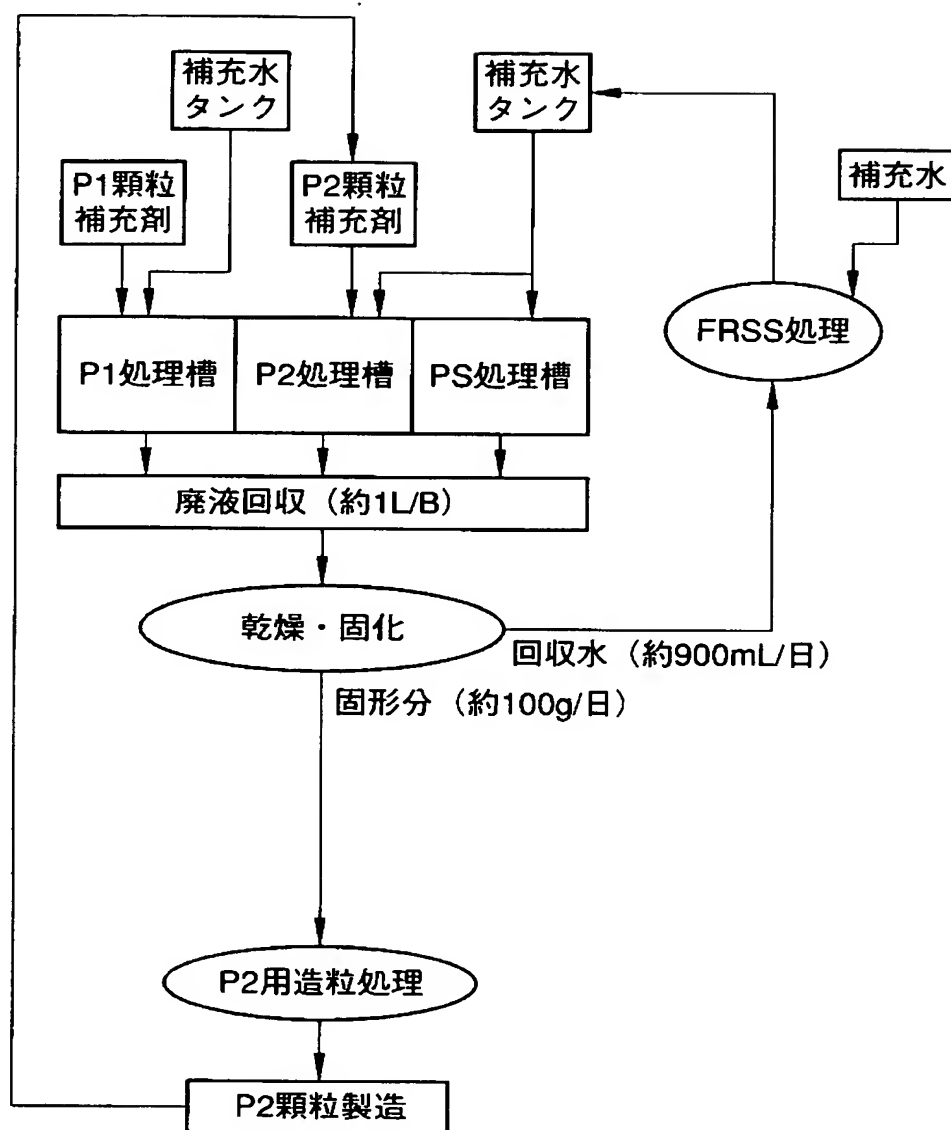
#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】

図 1 は、本発明の写真処理廃液の再利用方法の典型的態様における廃液再利用工程の模式図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 簡易かつ低コストで写真処理廃液が再利用でき、実質的に廃液が発生しない写真処理剤再生方法と再生による写真処理剤を提示すること。

【解決手段】 写真処理廃液を蓄積成分を除去することなく乾燥固化し、固化物に必要によりさらに薬品を加えて造粒し、固形写真処理剤として再利用すること  
を特徴とする写真処理廃液の再利用方法およびそれによって得られる再生処理剤  
。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 4 9 2 0 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社